Untersuchung der Energie von Korngrenzen in Kupfer und Bestimmung ihrer Struktur aus Sinterexperimenten

Doktorarbeit

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

Günter Herrmann
aus Marburg/Lahn

Bochum 1975

Untersuchung der Energie von Korngrenzen in Kupfer und Bestimmung ihrer Struktur aus Sinterexperimenten

Doktorarbeit

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

Günter Herrmann
aus Marburg/Lahn

Bochum 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doktorarbeit eingereicht am 30. April 1975
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1975
Referent: Prof. Dr. rer. nat. H. Gleiter
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. E. Hornbogen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung S. 1

1.1. Einfluß der Korngrenzeneigenschaften auf das makroskopische Werkstoffverhalten 1

1.2. Modellvorstellungen der Struktur von Korngrenzen 6

2. Experimentelle Untersuchungen 15

2.1. Experimentelle Methode: Sintermodell Platte - Kugel 15

2.2. Messung der Orientierungsverteilung 18

2.3. Versuchsdurchführung 21

3. Experimentelle Ergebnisse 24

4. Diskussion der Ergebnisse 27

5. Zusammenfassung 37

Literaturverzeichnis
Abbildungen und Tabellen

1. Einleitung

1.1. Einfluß der Korngrenzeneigenschaften auf das makroskopische Werkstoffverhalten

Fast alle in der Technik verwendeten metallischen Werkstoffe liegen in polykristalliner Form vor. Ihr Gefüge besteht aus einer Vielzahl von unterschiedlich orientierten Einkristallen, die über Korngrenzen miteinander verbunden sind.

Da nicht nur Struktur und Eigenschaften der einzelnen Kristallite (Körner), die bereits weitgehend bekannt sind und durch atomistische Modelle ausreichend beschrieben werden können, sondern auch die Struktur und die Eigenschaften der sie verbindenden Grenzflächen das makroskopische Verhalten eines polykristallinen Materials wesentlich beeinflussen, aber bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnten, kommt den Korngrenzen im Bereich der Werkstoffphysik besondere Bedeutung zu (1), (2), (3). So können Korngrenzen Einfluß auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften haben (meist bemerkbar bei der plastischen Verformung) (4) und viele physikalische Eigenschaften (5), z.B. die elektrische Leitfähigkeit, den Magnetismus, die Wärmeleitfähigkeit und die Dämpfung sowie das chemische Verhalten (Korrosion (3)) eines Materials verändern und dadurch den technischen Anwendungsbereich bestimmen.

Zur Deutung und gezielten Beeinflussung des Verhaltens von Polykristallen über die Eigenschaften von Korngrenzen ist das Verständnis der atomistischen Mechanismen der Korngrenzeneigenschaften, die eng mit der Struktur der Grenzen gekoppelt sind, erforderlich. Daher ist eine genaue Kenntnis der Korngrenzenstruktur notwendig, um daraus dann die atomistischen Vorgänge, die zu bestimmten Eigenschaften von Korngrenzen führen, ableiten zu können.

Im folgenden seien zunächst einige Beispiele von Korngrenzeneigenschaften und ihrem Einfluß auf das makroskopische Verhalten eines Werkstoffes angeführt.

Metalle enthalten in der Regel gelöste Legierungsatome (Fremdatome), deren Wechselwirkungen mit den Korngrenzen von Bedeutung für das Werkstoffverhalten sind. Im allgemeinen ist die Konzentration der Legierungsatome im Inneren der Körner verschieden von der an den Korngrenzen (1), (6). Untersuchungen haben ergeben, daß die Kräfte, die zu dieser Segregation führen, von der jeweiligen Struktur der Korngrenze abhängen (2) und in vielen Fällen durch parelastische oder dielastische Wechselwirkung zwischen den Korngrenzen und den Legierungsatomen (7) sowie unterschiedliche Elektronenstruktur in der Nähe der Grenzen (8) erzeugt werden können.

Die lokale Ansammlung von Fremdatomen an Korngrenzen ist für eine Reihe von Vorgängen in metallischen Werkstoffen verantwortlich, so z.B. für die Verringerung der Korngrenzenbeweglichkeit in Mischkristallen. Bereits geringe Konzentrationen an Fremdatomen setzen die Beweglichkeit der Korngrenzen erheblich herab (1), (9). Dabei zeigt sich jedoch, daß dies nicht für alle Grenzen gleichmäßig geschieht. Es lassen sich im wesentlichen zwei Arten von Grenzen unterscheiden (Abb. 1): Die Beweglichkeit einiger "spezieller" Korngrenzen wird mit zunehmendem Gehalt an Legierungsatomen deutlich weniger verringert als die aller anderen Korngrenzen ("allgemeine" Korngrenzen). Der Begriff der "speziellen" bzw. "allgemeinen" Korngrenze kennzeichnet die Struktur der Grenze und wird in seiner physikalischen Bedeutung in Abschnitt 1.2. diskutiert.

Die unterschiedliche Beweglichkeit der beiden Korngrenzenarten bestimmt im wesentlichen die Bildung von Rekristallisationstexturen in Metallen (2). Experimentelle Beobachtungen zur Entstehung von Texturen führten zu dem Schluß, daß in vielen Fällen eine Wachstumsauslese der entscheidende Mechanismus bei der Bildung von Rekristallisationstexturen ist (10). Die Wachstumsauslese entsteht als Folge der unterschiedlichen Korngrenzenbeweglichkeit. Dabei können die von "speziellen" Korngrenzen umgebenen Körner auf Grund der höheren Beweglichkeit dieser

Grenzen so schnell auf Kosten aller anderen Körner wachsen, daß diese nach beendeter Rekristallisation fast vollständig aufgezehrt sind und daß in dem rekristallisierten Gefüge daher überwiegend "spezielle" Korngrenzen vorhanden sind (2).

In Polykristallen tritt die Abtragung durch ein korrosives Medium bevorzugt an Korngrenzen auf, da diese gegenüber dem perfekten Kristall eine höhere freie Energie haben. Untersuchungen der Korrosion an Korngrenzen haben gezeigt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit nicht für alle Korngrenzen gleich ist und wesentlich von der Struktur der Grenzen abhängt (11), (12), (13). Die Abtragungsgeschwindigkeit an den zuvor erwähnten "speziellen" Korngrenzen ist wesentlich niedriger als die an den übrigen Grenzen. Mögliche Gründe für dieses Verhalten können in einer niedrigeren freien Energie dieser Grenzen und in ihrer schwächeren Wechselwirkung mit Legierungsatomen gesehen werden (2), (3). Die Korrosionsbeständigkeit eines metallischen Werkstoffes wird also abhängig sein von dem Anteil der in seinem Gefüge enthaltenen "speziellen" Korngrenzen.

Aus Untersuchungen der Diffusionsvorgänge in Metallen ist bekannt, daß die Diffusion entlang der relativ ungeordneten Korngrenzen schneller erfolgen kann als durch das Kristallgitter (14), (15), (16), (17). Das dabei beobachtete anisotrope Verhalten der Korngrenzendiffusion läßt darauf schließen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Korngrenzen abhängig von deren Struktur ist (1), (3). Korngrenzendiffusion spielt eine Rolle für den Vorgang des Korngrenzengleitens während der Verformung von Polykristallen bei Temperaturen oberhalb von etwa 0,4 T_m (T_m = absolute Schmelztemperatur des Materials). Behinderungen der Diffusion von Atomen entlang einer Korngrenze, längs der die beiden benachbarten Körner gegeneinander verschoben werden, können die Bildung eines Risses und damit ein Versagen des Materials zur Folge haben. Bei niedrigen Temperaturen ist die Korngrenzendiffusion ein wichtiger Mechanismus für den Transport von Materie, da die Diffusionsgeschwindigkeit im kompakten Material (Matrix) mit sinkender Temperatur stärker abnimmt (3).

Korngrenzen haben im Vergleich zur Matrix ein größeres freies Volumen und bilden - wie bereits erwähnt - einen Bereich höherer freier Energie. Die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung (heterogene Keimbildung) von Ausscheidungen an Korngrenzen kann daher größer sein als die der homogenen Keimbildung von Ausscheidungen in der Matrix (3). Die Einzelheiten des Keimbildungsvorganges werden durch strukturell bedingte Energieunterschiede der einzelnen Korngrenzen beeinflußt. Dichte und Morphologie der Ausscheidungen an Korngrenzen wirken sich stark auf ihre Eigenschaften und damit auf das Werkstoffverhalten aus. Eine Korngrenze mit niedriger Dichte isolierter Ausscheidungen zeigt größere Beständigkeit gegen Korrosion und vermindertes Korngrenzengleiten bei erhöhten Temperaturen, während eine Korngrenze mit hoher Dichte an Ausscheidungen korrosionsanfälliger ist und zu Rißbildungen neigt (3).

Wesentliche Einflüsse auf die Eigenschaften von Polykristallen ergeben sich auch aus den Wechselwirkungen der Korngrenzen mit Gitterdefekten (1), (2), (18). So kann z.B. eine Korngrenze als Senke (19) und Quelle (20) für Leerstellen wirken. Dies hat Auswirkungen auf den Schrumpfvorgang beim Sintern, das Kriechen bei hohen Temperaturen und die Mikrohärte in einem Material (18), (21). Wechselwirkungen von Korngrenzen mit Versetzungen spielen für das Verhalten von polykristallinen Materialien bei der plastischen Verformung eine Rolle. Elektronenmikroskopische Untersuchungen führten zu der Annahme, daß eine Korngrenze als Versetzungsquelle wirken kann (18), (22), (23). Während der Verformung konnte beobachtet werden, daß in Korngrenzen Versetzungen erzeugt wurden, die in das Kristallgitter wanderten. Das Entstehen und Gleiten dieser Versetzungen unter Einwirkung einer äußeren Spannung beeinflußt wesentlich das Fließverhalten von Metallen (24). Daneben können Korngrenzen als nicht überwindbare Hindernisse für das Gleiten von Versetzungen wirken. Weitreichende Spannungsfelder der dadurch aufgestauten Versetzungen führen zu einer Behinderung der plastischen Verformung (25).

Neuere Untersuchungen (26), (27), (28) konnten den Nachweis für bisher nicht bekannte Wechselwirkungsarten zwischen Korngrenzen und Versetzungen erbringen. So führt die geänderte Elektronenstruktur in der Umgebung von Korngrenzen zu einer größeren Aufspaltung der sich dort befindlichen Versetzungen in Partialversetzungen und einer Veränderung ihres Bewegungsvorganges verglichen mit dem Mechanismus der Bewegung von Versetzungen im ungestörten Kristall (26). Elektronenmikroskopische Beobachtungen zum Prozeß des Ausheilens von Versetzungen (27) zeigten, daß Versetzungen, deren Kern sich in der Korngrenze selbst befindet, durch thermisch aktivierte Umordnung der die Korngrenze bildenden Atome in die Grenzfläche eingebaut werden können. Treibende Kraft ist das Bestreben der Versetzungen nach Minimalisierung ihrer Selbstenergie. Dieser Vorgang wurde als Elementarprozeß der diskontinuierlichen Rekristallisation erkannt und führt durch ständigen Einbau von Versetzungen in die sich bewegende Rekristallisationsfront zu der verringerten Versetzungsdichte des rekristallisierten Gefüges. Ferner ist der Prozeß des Versetzungseinbaus in Korngrenzen für die plastische Verformung von Polykristallen bei höheren Temperaturen von Bedeutung. In diesem Fall wirken die Korngrenzen nicht mehr wie bei tiefen Temperaturen als Gleithindernis, was bisher angenommen wurde, sondern als Versetzungssenken (28). Die aus dem Kristallgitter auf eine Korngrenze treffenden Versetzungen werden unter Verlust ihrer Spannungsfelder durch kontinuierliche Ausbreitung über die Grenzflächenebene in die Korngrenze eingebaut.

Voraussetzung einer gezielten Ausnutzung dieser Korngrenzeneigenschaften zur Herstellung von Werkstoffen mit optimalem Verhalten für einen bestimmten Verwendungszweck ist die Entwicklung eines atomistischen Modells der Korngrenzenstruktur mit dessen Hilfe diese Eigenschaften verstanden werden können.

1.2. Modellvorstellungen der Struktur von Korngrenzen

In Abhängigkeit vom Orientierungsunterschied der benachbarten Kristallite unterscheidet man im allgemeinen Großwinkel- und Kleinwinkelkorngrenzen. Hier sollen unter der Bezeichnung Korngrenzen immer Großwinkelkorngrenzen verstanden werden. Die Struktur von Kleinwinkelgrenzen (Orientierungsunterschied zwischen den Körnern $\lesssim 10^{\circ}$) kann in guter Näherung durch Versetzungswände beschrieben werden (29). Daher können die Struktur und die Eigenschaften dieser Grenzen aus dem Verhalten der Versetzungen abgeleitet werden. Die Versetzungsmodelle der Struktur von Kleinwinkelkorngrenzen (30), (31), (32) werden heute als allgemein gültig anerkannt. Eine Erweiterung dieser Modelle auf die Struktur von Großwinkelkorngrenzen ist zwar geometrisch möglich (32), (33), (Abb. 2), jedoch haben sie nur beschränkte physikalische Aussagekraft (2).

Auf Grund geometrischer Überlegungen erscheinen zunächst folgende verschiedene Arten der Struktur einer Korngrenze denkbar (2):

(a) Eine amorphe Struktur der Korngrenze, d.h. zwischen zwei Kristalliten besteht ein Gebiet mit einer Atomanordnung, die der von Flüssigkeiten oder Gläsern entspricht (Abb. 3).

(b) Eine Korngrenzenstruktur bei der die Gitterebenen des einen Kristalls durch rein elastische Biegung mit den entsprechenden Gitterebenen des anderen Kristalls verbunden sind (Abb. 4).

(c) Eine periodische Anordnung der Atome in der Korngrenze in Form eines Übergangsgitters, dessen Struktur von der Kristallstruktur der Körner, dem Orientierungsunterschied zwischen ihnen und der Orientierung der Korngrenze abhängt (Abb. 5).

Viele metallographische und physikalische Untersuchungen von Korngrenzeneigenschaften in Metallen (z.B. der Energie, der Beweglichkeit, der Korrosion oder der Diffusionskoeffizienten) haben gezeigt, daß diese Eigenschaften vom Orientierungsunterschied der Körner und der Korngrenzenorientierung abhängen (1), (34), (35). Die Ergebnisse führten daher zu dem Schluß, daß die

Atome in den Korngrenzen eine regelmäßige periodische Anordnung besitzen, da für den Fall einer amorphen Korngrenzenstruktur für alle Korngrenzen gleiches Verhalten zu erwarten wäre (34). Auch Beobachtungen, die auf das Modell der elastisch verbogenen Netzebenen für Korngrenzen hindeuten, haben sich bei Metallen als nicht richtig erwiesen (2). Daher wird heute allgemein angenommen, daß Korngrenzen in metallischen Werkstoffen nach dem Modell der periodischen Atomanordnung in Form eines Übergangsgitters (vgl. Abb. 5) aufgebaut sind.

Erhebliche experimentelle und theoretische Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von Korngrenzen verhinderten jedoch bisher eine vollständige Klärung der zugrundeliegenden atomistischen Mechanismen, die zu einem bestimmten Korngrenzenverhalten führen. Korngrenzen sind nur wenige Atomabstände dick und ihr Volumen ist aus diesem Grunde sehr klein im Vergleich zum Volumen der angrenzenden Körner. Daher sind die herkömmlichen Untersuchungsmethoden der Metallphysik, die Volumeneffekte verwenden, für die Untersuchung von Korngrenzen nicht oder nur in modifizierter Form anwendbar. Ähnliches gilt für theoretische Betrachtungen. Wegen der geringen Zahl der Atome in einer Korngrenze sind Kontinuumstheorien, die in der Regel zur Beschreibung der Eigenschaften von Festkörpern verwendet werden, im allgemeinen nicht brauchbar (2).

Grundsätzlich sind drei Wege möglich, um Aussagen über die Struktur von Korngrenzen zu erhalten:

1.) Die direkte Beobachtung der Atomanordnung in korngrenzen im Feldionenmikroskop (36), (37), (38), (39).

2.) Die Berechnung der Korngrenzenstrukturen aus dem Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen (40), (41), (42).

3.) Der Vergleich von experimentell beobachtetem Korngrenzenverhalten mit Eigenschaften, die aus einer postulierten atomistischen Struktur der Korngrenze abgeleitet wurden. Eine zusammenfassende Beschreibung dieser Untersuchungen wird in Ref. (1) gegeben.

Die Feldionenmikroskopie ist für die Untersuchung von Korngrenzenstrukturen bisher nur bedingt anwendbar (39). Die erhaltenen hellen Punkte auf dem Leuchtschirm des Geräts lassen sich auf Grund der unzureichenden Auflösung (≈ 2 Å) nicht zweifelsfrei einzelnen Atomen zuordnen. Für die Entwicklung eines Korngrenzenmodells wäre jedoch eine Auflösung von etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Å erforderlich. Da die Berechnung von Korngrenzenstrukturen erst in neuerer Zeit durch die Verwendung von Rechenanlagen möglich wurde, versuchte man im wesentlichen mit Hilfe der zuletzt genannten Methode Kenntnisse über die Struktur der Korngrenzen zu gewinnen.

Für experimentelle Untersuchungen an Korngrenzen hat sich als geeignete meßbare Eigenschaft die Energie einer Korngrenze herausgestellt. Im Bereich der Grenze können die Atome keine dem perfekten Gitter entsprechenden Plätze einnehmen und haben daher im Mittel stets eine höhere freie Energie als die Atome des Kristallgitters, die die Anordnung minimaler Energie bilden. Je stärker die Abweichung von der Gitteranordnung ist, um so größer wird die Energiedifferenz sein. Aus diesem Grunde kann die Energie einer Korngrenze Aufschlüsse über ihre Struktur geben.

Die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen deuten daraufhin, daß die Energie einer Korngrenze wesentlich von dem Orientierungsunterschied der beiden benachbarten Kristallite abhängt (1), (3). Insbesondere ergaben sich aus diesen Untersuchungen bestimmte Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen niedriger Energie führen. Diese Grenzen werden als "spezielle" Korngrenzen bezeichnet. Als Beispiel ist in Abb. 6 die Korngrenzenenergie in Aluminium als Funktion des Orientierungsunterschiedes Θ zwischen den beiden die Korngrenze bildenden Kristalliten dargestellt.

Die "speziellen" Korngrenzen spielen eine besondere Rolle für die Korngrenzeneigenschaften und deren Einfluß auf das Werkstoffverhalten (vgl. Abschnitt 1.1.). Aus experimentellen Untersuchungen hat sich ergeben (1), (3), (34), daß diese Grenzen neben der niedrigen Energie (Abb. 6) auch eine hohe Beweglichkeit

in reinen Metallen (Abb. 7) und eine schwächere Verringerung dieser Beweglichkeit mit zunehmender Legierungskonzentration in Mischkristallen (Abb. 1), geringere Anfälligkeit für Korrosion (Abb. 8) und kleinere Diffusionskoeffizienten (Abb. 9) aufweisen. Alle gefundenen besonderen Eigenschaften wurden bei den gleichen Orientierungsunterschieden der Körner beobachtet.

Zur Klärung der Existenz der "speziellen" Grenzen wurden verschiedene Modelle der Struktur von Korngrenzen vorgeschlagen (35), (43), (44), (45), die im allgemeinen rein geometrischer Natur sind und Beziehungen zwischen den Korngrenzeneigenschaften und der Geometrie der Korngrenze herstellen. Das Gemeinsame aller vorgeschlagenen Modelle ist die Beschreibung der Struktur einer Korngrenze als periodische Anordnung der sie bildenden Atome. Jedoch ist keines dieser Modelle in der Lage, exakte Aussagen über die Struktur aller möglichen Korngrenzen zu machen (2).

Die Untersuchungen der Korngrenzeneigenschaften (1) haben ergeben, daß die Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen mit besonderen Eigenschaften führen, durch Koinzidenzbeziehungen beschrieben werden können. Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Koinzidenzmodelle (43), (46), (47) liefern die umfassendste geometrische Beschreibung der Korngrenzenstrukturen. Koinzidenzbeziehungen sind dadurch charakterisiert, daß in beiden Körnern eine große Zahl von Gitterplätzen vorhanden sind, die bei einer gedachten Durchdringung beider Kristallgitter (Abb. 10) als Gitterpunkte beider Kristallite betrachtet werden können (43). Die Zahl der Koinzidenzplätze ist abhängig von dem Winkel, um den die beiden Kristallgitter gegeneinander verdreht sind. Das Postulat der Koinzidenzmodelle ist es, daß "spezielle" Orientierungsunterschiede sich bei einer hohen Dichte solcher Koinzidenzplätze, die nur bei wenigen speziellen Drehwinkeln auftritt, ergeben. In diesen Fällen sagen die Koinzidenzmodelle (46), (47) besondere Korngrenzeneigenschaften wie z.B. niedrige Energie (1) oder hohe Beweglichkeit von Korngrenzen in Mischkristallen (9) voraus. Dabei wird angenommen, daß die Korngrenze in einer Ebene möglichst hoher Dichte von Koinzidenzplätzen liegt, d.h. daß sich

einige Atome in der Grenze auf Gitterplätzen befinden, die beiden Kristalliten zugeordnet werden können (Abb. 11). Im Gegensatz dazu sitzen alle Atome beliebiger ("nicht-spezieller") Korngrenzen auf Plätzen, die nicht beiden Kristallgittern gleichzeitig angehören. Ein wesentlicher Mangel der Beschreibung von Korngrenzenstrukturen durch die Koinzidenzmodelle ist die postulierte Korrelation zwischen den Korngrenzeneigenschaften und der Stellung einiger weniger Atome (Koinzidenzatome), wobei alle anderen Atome in der Grenze von den Modellen nicht berücksichtigt werden. Es ist jedoch physikalisch evident, daß die Eigenschaften der Korngrenzen von allen Atomen abhängig sind. Um dieser Abhängigkeit Rechnung zu tragen, ist es notwendig ein Korngrenzenmodell zu entwickeln, das die Anordnung aller Atome in einer Korngrenze berücksichtigt. Unter diesen Gesichtspunkten wird sich in der Grenze eine Struktur einstellen, die nicht durch ihre Geometrie, sondern durch eine Atomanordnung minimaler freier Energie bestimmt sein wird. Dies schließt jedoch den Aufbau einer solchen Struktur niedriger Energie nach geometrischen Prinzipien nicht aus. Allerdings kann die Geometrie für die Struktur einer Korngrenze nur eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung sein.

Die detailliertesten Aussagen über Korngrenzenstrukturen stammen aus atomistischen Rechnungen (40), (41), (42), da zu erwarten ist, daß sie die wirkliche Struktur einer Korngrenze am genauesten beschreiben, wenn physikalisch richtige Ansätze gemacht werden. Diese Berechnungen der atomistischen Struktur von Korngrenzen basieren auf dem Bestreben der Atome in der Korngrenze sich aus energetischen Gründen im Zustand kleinster freier Energie, die bei 0° K gleich der inneren Energie ist, anzuordnen. Kennt man die Orientierung und die Struktur der die Korngrenze bildenden Körner, die Lage der Korngrenze bezüglich der beiden Kristallgitter und das Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen, das für kubisch-flächenzentrierte und hexagonale Strukturen in erster Näherung durch ein Morse-Potential beschrieben werden kann, so läßt sich die jeweilige Struktur der Grenze berechnen (2).

Die Ergebnisse aus den Berechnungen (40), (41), (42) der atomistischen Korngrenzenstruktur haben nun gezeigt (2), (35), daß die Energie einer Korngrenze von dem Orientierungsunterschied zwischen den angrenzenden Körnern abhängt und daß nur für wenige "spezielle" Orientierungsunterschiede Korngrenzen niedriger Energie möglich sind. Aus den Rechnungen und ihrer Deutung ergibt sich die atomistische Struktur dieser "speziellen" Korngrenzen durch eine periodische Aneinanderreihung von strukturellen Baueinheiten (Abb. 12a, b). Die Baueinheiten bestehen in den gezeigten Fällen aus sechs Atomen, die um ein Zentralatom angeordnet sind. Die gesamte Struktur der schematisch dargestellten "speziellen" Grenzen ist aus Symmetriegründen durch eine periodische Anordnung der Einheiten in der Bildebene und senkrecht dazu gegeben. Für die "speziellen" Orientierungsunterschiede kann sich also in der Korngrenze näherungsweise die gleiche Atomanordnung wie im perfekten Gitter bilden. Daher ist zu erwarten, daß diese Korngrenzen eine relativ niedrige Energie besitzen.

Die beobachtete stetige Änderung der Korngrenzeneigenschaften als Funktion des Orientierungsunterschiedes legt den Schluß nahe (35), daß die atomistische Struktur aller denkbaren Korngrenzen ("nicht-spezieller" Grenzen) aus der Struktur der wenigen "speziellen" Korngrenzen abgeleitet werden kann. Abb. 12c zeigt als Beispiel die schematische Darstellung einer aus den Interpretationen der Berechnungen entwickelten Struktur einer "allgemeinen" Korngrenze. Der Winkel, um den die benachbarten Körner gegeneinander verdreht sind ($\Theta_c = 22^\circ$), liegt zwischen denen der in Abb. 12a, b gezeigten "speziellen" Grenzen ($\Theta_a = 38^\circ$, $\Theta_b = 18^\circ$), die der 22°-Grenze am nächsten kommen. Man erkennt, daß die Korngrenze bei Abweichungen des Orientierungsunterschiedes der Körner von der "speziellen" Orientierung aus strukturellen Baueinheiten der beiden nächstliegenden "speziellen" Korngrenzen aufgebaut ist. Solche Grenzen haben stets eine höhere Energie und andere Eigenschaften als Korngrenzen, die einer "speziellen" Orientierung entsprechen, da elastische Spannungen notwendig

sind, um Kohärenz zwischen den verschiedenen Baueinheiten, die unterschiedlichen Kornorientierungen zuzuordnen sind, herzustellen.

Zur Beurteilung der Gültigkeit der bestehenden Korngrenzenmodelle (2), (3) müssen die von ihnen vorhergesagten "speziellen" Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen niedriger Energie führen sollen, mit den experimentellen Ergebnissen aus Messungen der Korngrenzenenergie verglichen werden. Bisher ist dieser Vergleich nur sehr begrenzt möglich, da die zur Messung der Korngrenzenenergie benutzten Methoden (eine zusammenfassende Diskussion ist in Ref. (1) zu finden) auf das Vorhandensein fester Orientierungsunterschiede beschränkt sind und mit einer Probe nur jeweils die Energie höchstens zweier Korngrenzen gemessen werden kann.

Die Methoden basieren im wesentlichen auf der Beobachtung des lokalen Gleichgewichts zwischen drei in einem Punkt zusammenstoßenden Korngrenzen (Abb. 13a) und der von Herring (48) eingeführten mathematischen Behandlung dieses Gleichgewichtszustandes. Vernachlässigt man den Einfluß der Korngrenzenneigung auf die Energie der Grenze, so vereinfacht sich die Beziehung für das Kräftegleichgewicht (Gl. (1) in Abb. 13a) zu einer Form (Gl. (2) in Abb. 13a), die die Bestimmung der Oberflächenspannung γ zweier Korngrenzen als Funktion der Oberflächenspannung der dritten Grenze aus der Messung der Winkel α_i (Abb. 13a) zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Korngrenzen ermöglicht. Da die Oberflächenspannung einer Korngrenze äquivalent zu ihrer freien Energie ist, erhält man auf diese Weise, wenn die Energie einer der Grenzen bekannt ist, die Energie der beiden anderen Korngrenzen. Als Referenzgrenzen eignen sich für diese Methode Kleinwinkelkorngrenzen oder kohärente Zwillingsgrenzen. Die Energie dieser Grenzen läßt sich theoretisch mit ausreichender Genauigkeit berechnen (1).

Zwei weitere Möglichkeiten zur Messung der Energie von Korngrenzen sind in Abb. 13b und c gezeigt. Die in Abb. 13b dargestellte Methode ermöglicht den Vergleich der Oberflächenenergie eines

Kristalls mit der Energie einer Korngrenze. In Abhängigkeit von der Korngrenzenspannung wird sich bei längerem Glühen eines Bikristalls durch thermische Ätzung die dargestellte Gleichgewichtsform der Kristalloberfläche einstellen. Die drei Winkel α, β, γ (Abb. 13b) sind bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes ein Maß für die relative Energie der Oberfläche und der Korngrenze. Aus der Kenntnis der Oberflächenenergie, die sich ebenfalls über eine Referenzgrenze bekannter Energie (z.B. einer kohärenten Zwillingsgrenze) ermitteln läßt, kann dann die Energie der Korngrenze (A-B in Abb. 13b) berechnet werden (1). Das in Abb. 13c gezeigte Verfahren ermöglicht die Bestimmung einzelner Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen minimaler Energie führen. Sintert man zwei Kugeln derart zusammen, daß zwischen ihnen eine Korngrenze (A-B in Abb. 13c) beliebiger Orientierung entsteht, so werden die beiden Kugeln während des Glühens so rotieren, daß sich eine Korngrenze minimaler Energie einstellt. Treibende Kraft ist das Bestreben des Systems nach Verringerung der freien Oberflächenenergie (1).

Der wesentliche Nachteil der beschriebenen Methoden besteht in der zur Ermittlung aller Orientierungsunterschiede niedriger Energie erforderlichen großen Zahl von Proben, da wie zuvor erwähnt mit einer Probe, deren Herstellung zudem meist sehr aufwendig ist, nur maximal zwei Korngrenzen untersucht werden können. Aus diesem Grunde würde nach den bisherigen Verfahren eine Vielzahl von zeitaufwendigen Energiemessungen notwendig sein, um alle Korngrenzen minimaler Energie zwischen zwei Kristalliten zu bestimmen. Daher konnten bisher auch nur wenige solcher "spezieller" Korngrenzen beobachtet werden, so daß eine experimentelle Überprüfung der bestehenden Korngrenzentheorien noch nicht in ausreichender Weise möglich war.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Methode zur Messung der Energie von Korngrenzen, die die Möglichkeit bietet aus einem Experiment die Gesamtheit aller "speziellen" Korngrenzen in einem Material zu ermitteln, um an Hand dieses Ergebnisses unsere gegenwärtigen Vorstellungen über die Struktur und die

Eigenschaften von Korngrenzen experimentell zu überprüfen. Da bisher keine experimentellen Möglichkeiten bestanden eine solche allgemein gültige Prüfung vorzunehmen, war zu erwarten, daß damit ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung eines atomistischen Modells der Struktur von Korngrenzen, das allen physikalischen Gegebenheiten Rechnung trägt und damit allgemeine Gültigkeit besitzt, geleistet werden kann.

2. Experimentelle Untersuchungen

2.1. Experimentelle Methode: Sintermodell Platte - Kugel

Zur Ermittlung der Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen niedriger Energie führen, wurde eine modifizierte Version eines von Shewmon (49) vorgeschlagenen Verfahrens benutzt. Dabei handelt es sich um das Sintermodell Platte - Kugel, daß ursprünglich von Kuczynski (50) auf der Grundlage theoretischer Überlegungen von Frenkel (51) zu Untersuchungen auf dem Gebiet der Sinterphysik eingeführt wurde und mit Erfolg in der Grundlagenforschung der Pulvermetallurgie als Modellversuch angewendet wird (52), (53), (54), (55).

Abb. 14 zeigt eine schematische Darstellung des Sintermodells Platte - Kugel an dem die Messungen der Korngrenzenenergie durchgeführt wurden. Beim Sintern bildet sich durch metallischen Kontakt zwischen einer auf einer ebenen, einkristallinen Unterlage liegenden Einkristallkugel ein Hals aus. Ist ein Orientierungsunterschied zwischen Platte und Kugel vorhanden, so entsteht eine Korngrenze (A-B in Abb. 14), die im engsten Querschnitt dieses Sinterhalses fixiert ist.

Falls die spezifische Energie der Korngrenze A - B von der kristallographischen Orientierung der Kugel abhängt, so wird diese - unter der Voraussetzung eines anfänglich beliebigen Orientierungsunterschiedes zwischen dem Kristallgitter der Platte und dem der Kugel - durch diffusionsgesteuerte kohärente Rotation in diejenige Orientierung rotieren, die einem Minimum der Energie der Korngrenze entspricht. Besteht insbesondere ein Orientierungsunterschied zwischen Platte und Kugel nahe dem für eine "spezielle" Korngrenze (vgl. Abb. 6), so wird die Kugel in dem Bestreben nach Minimalisierung der freien Energie der Korngrenze so rotieren, daß ein Orientierungsunterschied zwischen den beiden Kristallgittern entsteht, der einem Minimum der Korngrenzenenergie entspricht, d.h. es wird sich exakt der Orientierungsunterschied der "speziellen" Korngrenze einstellen.

Die Untersuchung der Rotationsbewegung der Kugel als Funktion der Sinterdauer führt also zu dem Orientierungsunterschied zwischen Platte und Kugel, der es den Atomen in der Korngrenze ermöglicht eine Konfiguration niedriger Energie einzunehmen. Die beschriebene Methode läßt sich daher zur Ermittlung der Korngrenzen minimaler Energie ("spezielle" Korngrenzen) verwenden.

Eine Rotation der Kugel kann man sich im Fall des Sintermodells Platte - Kugel entsprechend Abb. 15 wie folgt vorstellen. Die Drehung der Kugel um eine in der Grenzfläche liegende Achse ist durch Diffusion (Oberflächen- und Volumendiffusion) von Atomen der rechten Seite der Grenze zur linken Seite erreichbar. Dieser Diffusionsvorgang resultiert in der Entfernung eines keilförmigen Stücks Material aus der rechten Seite der Korngrenze und dem Einsetzen dieses Stücks in die linke Seite. Dabei führt die Volumendiffusion zu einem Transport der Atome entgegen dem Leerstellenfluß durch das kompakte Material hindurch. Hingegen erfolgt der Materietransport bei der Oberflächendiffusion nur über die Oberfläche der Teilchen und zwar von konvexen Bereichen der Oberfläche zu weniger konvexen Flächen. Die Kinetik der kohärenten Kugelrotation durch Diffusion während des Sinterns wurde für beide Transportmechanismen von Shewmon (49) und in korrigierter Form von Gessinger et al. (56) berechnet. Jedoch können die Ergebnisse dieser Rechnungen nur Anhaltswerte für die Rotationsgeschwindigkeit liefern, da nicht bekannt ist welcher der beiden Diffusionsvorgänge der vorherrschende ist und wie mögliche Übergänge zwischen den Mechanismen die Rotationskinetik beeinflussen.

Die genauen physikalischen Vorgänge des zu der Rotation einer Kugel notwendigen Materietransports wirken sich prinzipiell nicht auf das Ergebnis der hier durchgeführten Experimente aus, da so lange gesintert wird bis die Gleichgewichtsstellung der Kugel erreicht ist und die Gleichgewichtslage definitionsgemäß vom Reaktionsweg unabhängig ist. Die Vorgänge bei der Rotation waren aus diesem Grunde auch nicht Thema der Untersuchungen. Es kommt bei der verwendeten Methode nur darauf an, daß eine kohärent

Rotation der Einkristallkugeln während des Sinterns eintritt und nicht auf welchem Weg dies geschieht. Daher soll die Physik des Sinterns hier nicht in Einzelheiten abgehandelt werden.

Eine Erhöhung der Effektivität der beschriebenen Methode zur Ermittlung der energetisch günstigen Korngrenzen kann erreicht werden, wenn man anstelle einer einzigen Kugel eine große Zahl von Einkristallkugeln gleicher Größe derart auf die ebene Oberfläche einer einkristallinen Platte sintert, daß sie während des Sintervorganges unabhängig voneinander rotieren können. Sind die Kugeln vollkommen rund, so erhält man zu Beginn des Versuchs eine statistische kristallographische Orientierungsverteilung der Kristallgitter der Kugeln in Bezug zum Gitter der Platte. Während des Sinterns werden alle Kugeln, die mit der Platte einen Orientierungsunterschied nahe dem für eine niedrig energetische Korngrenze bilden, in der beschriebenen Weise rotieren bis der Orientierungsunterschied zwischen den jeweiligen Kugelgittern und dem der Platte einem Minimum der Korngrenzenenergie entspricht, d.h. bis die Orientierungsunterschiede zwischen diesen Kugeln und der Platte genau den Orientierungsunterschieden der "speziellen" Korngrenzen entsprechen. Durch diesen Rotationsvorgang wird sich also bei jedem dieser "speziellen" Orientierungsunterschiede im Laufe des Sintervorganges eine bestimmte Anzahl von Kugeln ansammeln.

Die Gesamtheit aller Korngrenzen minimaler Energie kann daher durch Messung der Orientierungsverteilung der Kugeln nach abgeschlossenem Sintervorgang, d.h. nach Erreichen der Gleichgewichtslage der Kugeln , ermittelt werden. Diese Orientierungsverteilung läßt sich zweckmäßigerweise mit den üblichen röntgenographischen Methoden zur Texturuntersuchung durchführen. Dabei ergeben die beobachteten Häufungsstellen in der Orientierungsverteilung die Orientierungsunterschiede, die zu Korngrenzen niedriger Energie ("spezielle" Korngrenzen) führen. Wie bereits einführend erwähnt ist die Gesamtheit dieser "speziellen" Grenzen von zentraler Bedeutung, weil daraus die atomistische Struktur aller übrigen Korngrenzen abgeleitet werden kann. Bisher gab es jedoch kein Verfahren sie experimentell zu bestimmen.

2.2. Messung der Orientierungsverteilung

Die Orientierung eines Kristalls ist im allgemeinen eine Funktion dreier unabhängiger Variabler. Daher sind zur exakten Beschreibung einer Kristallorientierung drei voneinander unabhängige Parameter erforderlich. Zwei dieser Parameter legen die Lage einer Kristallrichtung im Raum fest, während der dritte Parameter die Drehung um diese Richtung beschreibt (57). Im vorliegenden Fall sind jedoch nicht die Orientierungsparameter einer jeden Kugel von Interesse, sondern lediglich die relative Häufigkeit mit der Kugeln der gleichen Orientierung vorkommen und die exakte Lage dieser Häufungspunkte bezüglich der kristallographischen Achsen der Einkristallplatte.

Die Orientierungsverteilung der Kugeln in Bezug auf die Orientierung der Platte wurde nach der in Abb. 16 schematisch dargestellten Methode ermittelt. Nach beendetem Sintervorgang wurde die Probe (eine Einkristallplatte mit auf ihrer Oberfläche angesinterten Einkristallkugeln) in den Strahlengang paralleler monochromatischer Röntgenstrahlen gebracht (Abb. 16a). Ist die Oberfläche der Platte (c) bezüglich der einfallenden Strahlen (a) unter dem Bragg-Winkel Θ orientiert, werden die zur Oberfläche parallelen Gitterebenen die auftreffenden Strahlen in das bei 2Θ fixierte Zählrohr (d) abbeugen, während von allen anders orientierten Gitterebenen der Platte keine Röntgenstrahlen in das Zählrohr "reflektiert" werden.

In gleicher Weise werden sich die Gitterebenen der auf der Plattenoberfläche angesinterten Kugeln verhalten. Erfüllen die entsprechenden Ebenen einer Kugel die Bragg-Bedingung bezüglich der einfallenden Strahlen (Abb. 16b), so werden die von ihnen abgebeugten Röntgenstrahlen ebenfalls in das unter dem Winkel 2Θ befindliche Zählrohr gelangen. Werden daher für eine vorgegebene Neigung Ψ der Einkristallplatte alle Kugeln gleichzeitig durch den Röntgenstrahl erfaßt, ist die Intensität der "reflektierten" Strahlung (unter der hier erfüllten Voraussetzung gleicher Kugeldurchmesser) proportional der Zahl der Kugeln, die sich

bezüglich der einfallenden Strahlen in der Bragg-Orientierung befinden. Das heißt mit anderen Worten, die Intensität der durch die Gitterebenen der Kugeln "reflektierten" Röntgenstrahlen ist ein Maß für die Anzahl der Kugeln, deren kristallographische Achsen sich während des Sintervorganges durch einen kohärenten Rotationsprozeß parallel ausgerichtet haben. Daher ermöglicht die Messung der abgebeugten Röntgenintensität in der in Abb. 16 schematisch dargestellten Weise eine Bestimmung der Orientierungsunterschiede,die zu Korngrenzen niedriger Energie führen.
In Abb. 16b wird davon ausgegangen, daß sich das Kristallgitter einer Kugel nach beendetem Sintervorgang in der Position befindet, die einer Korngrenze niedriger Energie zwischen Kugel und Platte entspricht und damit um den Winkel β um eine zur Bildebene senkrechte Achse bezüglich des Gitters der einkristallinen Platte rotiert ist. Dreht man nun die Probe um eine ebenfalls zur Bildebene senkrechte Achse um den Winkel φ derart, daß φ von 0° an kontinuierlich größer wird, so wird die im Zählrohr aufgenommene "reflektierte" Röntgenstrahlung im Fall $\beta + \varphi = \textcircled{H}$, d.h. $\varphi = \textcircled{H} - \beta$ und bei $\varphi = \textcircled{H}$ (Abb.16a) hohe Intensität aufweisen. Bei $\varphi = \textcircled{H}$ werden die Röntgenstrahlen durch die in Bragg-Stellung befindlichen Gitterebenen der Platte in das Zählrohr abgebeugt und bei $\varphi = \textcircled{H} - \beta$ nimmt der Zähler die Strahlung auf, die von den Ebenen aller unter dem Winkel β angesammelten Kugeln "reflektiert" wird.

Zeichnet man also die vom Zähler registrierte Röntgenintensität als Funktion der Probenorientierung φ auf, so ergeben die Intensitätsmaxima in den aufgenommenen Diagrammen (neben den Reflexen der Platte) die Winkel β_i, die diejenigen Orientierungsunterschiede charakterisieren bei denen sich die Kugeln während des Sinterns in dem Bestreben nach Minimalisierung der Korngrenzenenergie angesammelt haben, d.h. die Orientierungsunterschiede der "speziellen" Korngrenzen.

Der für diese Messungen benutzte Texturanalysator Philips PW 1078 war so gebaut, daß die Orientierungsverteilung (Textur) auf der

Lagenkugel, die zur Beschreibung von Texturen eingeführt wurde (58), kontinuierlich in einer Spiralbahn konzentrisch zum Nord- bzw. Südpol der Kugel abgefahren werden konnte (Abb. 17). Aus der gewählten Kombination der Drehung um die in der Probenebene senkrecht zur Goniometerachse liegende Achse A (Abb. 17) von 5° in 16 min und der Drehung um die Probennormale (B in Abb. 17) von 360° in 16 min ergab sich der Abstand zweier aufeinanderfolgender Spiralgänge zu 5°. Um die Intensitätsverteilung in Neigungsintervallen von 1° zu bekommen, wurde die Lagenkugel in fünf Spiralen, die jeweils 1° gegeneinander versetzt waren, abgetastet. Damit war eine ausreichende Meßgenauigkeit gewährleistet.

Die Meßwerte wurden in Form eines x-y - Diagramms dargestellt, wobei die x-Achse die abgewickelte Spiralbahn, die der Probenorientierung bezüglich des "reflektierten" Röntgenstrahles entspricht, und die y-Achse die gemessene Intensität angibt. Da die angesinterten Kugeln etwa gleichen Durchmesser hatten, war die abgebeugte Röntgenintensität proportional der Kugelzahl, die sich für eine vorgegebene Probenorientierung in Bragg-Stellung befanden, so daß man sich in Richtung der y-Achse auch die Kugelzahl pro Raumwinkel aufgetragen denken kann.

Zur Beurteilung von Lage und Verteilung der Kugelorientierungen in Bezug auf die Einkristallplatte wurden die einzelnen Häufungsstellen aus den Texturaufnahmen, die die Korngrenzen minimaler Energie ("spezielle" Korngrenzen) beschreiben, nach dem Verfahren der stereographischen Projektion dargestellt. Die daraus resultierende Polfigur ergibt ein Bild der Orientierungsverteilung der angesinterten Kugeln. Mit Hilfe des Wulfschen Netzes wurden dann die Winkel zwischen den Intensitätsmaxima, die sich aus der Ansammlung gleicher Kugelorientierungen ergeben, und den Reflexen der Einkristallplatte bestimmt (vgl. Abb. 23).

2.3. Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden an reinem Kupfer (99,999% Cu) durchgeführt, da Kupfer auf Grund der einfachen Kristallstruktur (hohe Gittersymmetrie) und der hohen Reinheit in der es hergestellt werden kann besonders geeignet erscheint, um Aufschlüsse über den Einfluß der Kristallorientierung auf die Energie einer Korngrenze zu geben.

Der Durchmesser der Kupferkugeln betrug bei einer Abweichung von ca. $\pm$ 7% im Mittel etwa 100 μm. Die Verwendung dieser Kugelgröße gewährleistet eine ausreichende Statistik der Kugelverteilung und führt zu Sinterzeiten von weniger als 3000 h (49), (56). Eine Verwendung kleinerer Kugeln erwies sich als nicht möglich, da die mit abnehmendem Durchmesser stark ansteigenden Haftkräfte zwischen den Kugeln eine Anordnung dieser Kugeln auf der Platte in Form einer Monoschicht verhindern. Hergestellt wurden die Kugeln aus Kupferspänen, die im Vakuum (10^{-6} Torr) auf einer Unterlage aus reinem Graphit (Verunreinigung $<$ 1 ppm) aufgeschmolzen wurden und anschließend im Ofen abkühlten. Beim Schmelzen der Späne entstehen kugelförmige Schmelztröpfchen, die beim anschließenden Abkühlen zu Einkristallkugeln erstarren (59), (60).

Etwa 5000 dieser einkristallinen Kupferkugeln wurden in statistischer kristallographischer Orientierungsverteilung auf die ebene Oberfläche einer polierten Kupfereinkristallplatte gelegt und bei 1060° C in trockenem Wasserstoff angesintert. Beim Glühen der Probe findet neben dem Festsintern der Kugeln auf der Platte auch ein Zusammensintern der jeweils benachbarten Kugeln statt. Zur Untersuchung des Einflusses der Kugelorientierung auf die Energie der Korngrenzen zwischen der Platte und den Kugeln mußten daher nach kurzer Ansinterzeit (ca. 2 h) zunächst die seitlichen Kontaktstellen zwischen den Kugeln beseitigt werden, damit diese beim weiteren Sintern unabhängig voneinander rotieren konnten. Die Trennung erfolgte durch elektrolytisches Polieren nach dem in der Elektronenmikroskopie üblichen Fenster-Verfahren.

Die sich dabei einstellende Feldlinienverteilung bewirkt eine bevorzugte Materialabtragung an den seitlichen Hälsen, die somit getrennt werden können bevor die Kontaktstellen zwischen den Kugeln und der Platte vom Elektrolyten (1/3 HNO_3 + 2/3 Methanol, - 80° C, 13 V Gleichspannung) angegriffen werden (61). Das Polierverfahren gewährleistet zudem eine verformungsfreie Behandlung der Probe, die notwendig ist, um während des anschließenden Glühens eine Rekristallisation zu verhindern.

Die Abmessungen der Kupferplatten, auf die die Kugeln gesintert wurden, waren ca. 20 mm × 20 mm × 3 mm. Sie wurden mittels Funkenerosion aus einem entsprechend orientierten Kupfereinkristall (ca. 100 mm × 20 mm × 20 mm) herausgetrennt und elektrolytisch poliert (Fenster-Verfahren: 1/3 HNO_3 + 2/3 Methanol, - 25° C, 13 V Gleichspannung). Der Einkristall wurde durch gerichtete Erstarrung einer Kupferschmelze in einem Boot aus reinem Graphit erzeugt. Durch das elektrolytische Polieren wird die beim Funkenschneiden beschädigte Oberflächenschicht (ca. 1 µm Dicke) abgetragen, so daß die Einkristallplatte unverformt erhalten bleibt und damit keine Rekristallisation der Platte während des Sinterns eintreten kann. Die Oberflächen der Platten waren entweder zu den (100)-, (110)- oder (111)-Ebenen des Kupfergitters parallel. Aus Laue - Rückstrahlaufnahmen, die zur Ermittlung der jeweiligen Orientierung gemacht wurden, ergab sich in allen Fällen eine Fehlorientierung der Plattenoberflächen zu den entsprechenden Gitterebenen von weniger als 2°.

An Hand der verschiedenen Plattenorientierungen sollte der Einfluß der Neigung einer Korngrenze auf ihre Energie untersucht werden. Auf Grund der gewählten Versuchsanordnung (Abb. 14) ist die Korngrenze zwischen Kugel und Platte jeweils parallel zur Plattenoberfläche. Durch die Verwendung unterschiedlich orientierter Platten kann daher der Einfluß der Orientierung der Korngrenzenebene bezüglich der kristallographischen Orientierung der Platte untersucht werden.

Zur Beobachtung der Kugelrotation wurden die Proben zu Beginn eines jeden Versuchs zunächst in fünf Perioden von etwa 8 h

gesintert. Nach jeder Sinterbehandlung wurde dann die durch die Gitterebenen der angesinterten Kugeln abgebeugte Röntgenintensität in der zuvor beschriebenen Weise mittels Texturaufnahmen aufgezeichnet. Danach wurden die Proben ohne weitere Unterbrechung bis zu etwa 1000 h gesintert und im Anschluß daran erneut die Orientierungsverteilung der Einkristallkugeln gemessen. Eine Nachprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geschah durch Sintern verschiedener Proben gleicher Orientierung unter gleichen Versuchsbedingungen.

Der Einfluß der Sintertemperatur auf die kohärente Kugelrotation und damit auf die Energie der Korngrenze und deren Struktur wurde durch Sintern verschiedener Proben mit (110) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatten bei Temperaturen von 750° C, 850° C und 950° C untersucht und die gemessenen Orientierungsverteilungen mit den Meßergebnissen bei 1060° C verglichen. Die Experimente bei den niedrigeren Temperaturen erforderten längere Sinterzeiten, da die mit abnehmender Temperatur kleiner werdenden Diffusionskoeffizienten zu einer Herabsetzung der Rotationsgeschwindigkeit der Kugeln führen. So waren bei 750° C etwa 3000 h Sinterzeit erforderlich, während sich bei 850° C und 950° C ca. 2000 h bzw. 1500 h als ausreichend erwiesen. Alle Proben wurden in einer Atmosphäre aus reinem Wasserstoff gesintert, um zu vermeiden, daß merkliche Mengen von Kupfer während des Sinterns verdampfen. Bei Vorversuchen (61), die zur Erprobung des Sintermodells Platte - Kugel in Vakuum (10^{-6} Torr) durchgeführt wurden, trat eine so starke Sublimation des Kupfers beim Sintern auf, daß bereits nach etwa 100 h fast alle Kugeln verdampft waren.

3. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 18 und Abb. 19 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Einkristallplatte mit den auf ihr angesinterten einkristallinen Kugeln. Während Abb. 18 einen Eindruck der Anordnung dieser Kugeln auf der Platte vermittelt, zeigt Abb. 19 als Ausschnitt eine einzelne auf der Platte angesinterte Kupferkugel. Deutlich sind dabei der beim Sintern entstandene Hals und die Lage der Korngrenze zwischen Kugel und Platte zu erkennen (ringförmiger Graben im engsten Halsquerschnitt). Da eine Kontrolle jeder einzelnen Kugel auf ihren einkristallinen Zustand aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, wurden stichprobenartig Schliffbilder von Querschnitten der Proben nach beendetem Sintervorgang hergestellt und im Lichtmikroskop untersucht. Die Ergebnisse, ein Beispiel ist in Abb. 20 gezeigt, bestätigen die Annahme, daß die nach dem beschriebenen Verfahren entstandenen Kupferkugeln in einkristalliner Form vorliegen.

Abb. 21 zeigt Ausschnitte von Texturaufnahmen. Die Diagramme zeigen jeweils die gemessene Intensität der "reflektierten" Röntgenstrahlen, es handelt sich um Reflexe von (111) - Ebenen des Kupfergitters, als Funktion der Neigung der Probe bezüglich des einfallenden Röntgenstrahles. Durch Messungen an der kugelfreien Einkristallplatte ((110) - Oberflächenorientierung), dargestellt in der oberen Kurve, wurde gezeigt, daß die zahlreichen scharfen Spitzen in den Intensitätsverteilungen, die in den beiden unteren Kurven zu sehen sind, durch die Beugung der Röntgenstrahlen im Kristallgitter der Kugeln hervorgerufen werden. Die obere Kurve ist lediglich durch das statistische Rauschen von Zähler und Verstärker der Anlage und in ihrem weiteren Verlauf durch die Bragg-Reflexe der Platte, die in diesem Ausschnitt des Diagramms nicht auftreten, charakterisiert. Das alleinige Auftreten dieser Reflexe belegt den einkristallinen Zustand der Platte. Die mittlere Kurve in Abb. 21 zeigt einen Ausschnitt aus der gemessenen Intensitätsverteilung der Kugeln nach 8 h Sinterzeit der gleichen Probe. Man beobachtet eine große Zahl statistisch

verteilter Intensitätsmaxima, die jeweils durch die Beugung der Röntgenstrahlen im Gitter von mindestens einer Einkristallkugel entstehen, da die Anzahl dieser auftretenden Reflexe etwa in der Größenordnung der Zahl der angesinterten Kugeln liegt. Daraus folgt, daß die Orientierungsverteilung der auf der Platte befindlichen Kugeln statistisch ist. Vergleicht man diese Kurve mit der unteren (Abb. 21), die die aufgenommene Intensitätsverteilung der gleichen Probe nach 40 h Sinterzeit zeigt, so erkennt man, daß mit zunehmender Sinterzeit, neben den zahlreichen kleinen Maxima mit statistisch erscheinender Verteilung, sehr hohe Intensitätsspitzen auftreten. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß die Orientierungsverteilung einiger Kugeln während des Sinterns unverändert bleibt, daß aber die Diffusionsvorgänge beim Sintern einer Anzahl von Kugeln (etwa 50 - 60% der Gesamtzahl der angesinterten Kugeln) die kohärente Rotation in bestimmte Orientierungen ermöglicht. Die zunehmende Verschärfung einzelner Intensitätsmaxima mit zunehmender Sinterzeit weißt daraufhin, daß energetisch günstige Korngrenzen bei bestimmten Orientierungsunterschieden der benachbarten Kristallite existieren.

Die Reproduzierbarkeit der mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse wird durch Abb. 22 veranschaulicht. Zwei gleiche Proben, im vorliegenden Fall Platten mit (110) - Oberflächenorientierung und Kugeln gleicher Größe, wurden 500 h bzw. 1000 h bei 1060° C gesintert. Man erkennt aus den vergleichbaren Ausschnitten der Texturaufnahmen (Abb. 22), daß die bevorzugten Orientierungen in die die Kugeln rotieren, in beiden Fällen identisch sind. Verlängerungen der Sinterzeiten zeigten keine meßbaren Veränderungen mehr in der erhaltenen Orientierungsverteilung. Unterschiede in den Orientierungsverteilungen der Kugeln nach dem Sintern in trockenem Wasserstoff im Vergleich zu den Ergebnissen der Sinterexperimente in Vakuum (61) wurden nicht beobachtet.

Die gefundenen Winkel, in deren Umgebung sich die Kugelorientierungen ansammeln, sind in den Tabellen I - V aufgelistet. Die Tabellen I - III zeigen die Ergebnisse der bei 1060° C gesinterten

Proben mit (100)-, (110)- bzw. (111)- Oberflächenorientierung der Einkristallplatten. Tabelle IV gibt einen Vergleich der Ergebnisse einer bei 1060° C gesinterten Probe mit den gemessenen Orientierungsverteilungen der Kugeln nach dem Sintern bei 750° C, 850° C und 950° C, wobei in allen Fällen die Oberfläche der Platten parallel zu den (110) - Ebenen des Kupfergitters war. Der Einfluß der Neigung der Korngrenze auf ihre Energie ist in Tabelle V am Beispiel der gefundenen Drehwinkel um eine [110] - Achse gezeigt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Grundsätzlich ergab die Auswertung der Häufungsstellen in den aufgezeichneten Intensitätsverteilungen, daß die Kugeln so rotieren, daß sich Orientierungsunterschiede zwischen den Kugeln und der Platte einstellen können (Tabellen I - V), die zum Teil den in der Literatur (3), (62) vorhergesagten bzw. gemessenen entsprechen. Eine Reihe bei der Auswertung gefundener Korngrenzen niedriger Energie ("spezielle" Korngrenzen) ist jedoch nicht in Übereinstimmung mit den gegenwärtigen Vorstellungen über die Struktur von Korngrenzen auf der Basis rein geometrischer Prinzipien. Zur Überprüfung der aus den bestehenden Korngrenzenmodellen abgeleiteten Struktur der Grenzen sollen die Vorhersagen dieser Modelle mit den aus der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen verglichen werden. Damit ergibt sich die Möglichkeit einer experimentellen Überprüfung der gegenwärtigen theoretischen Vorstellungen über die Struktur der Korngrenzen.

(a) Modell der Ebenenpassung (Plane-Matching Modell)
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Korngrenzen, bei denen der Orientierungsunterschied der beiden benachbarten Körner weit von Koinzidenzbeziehungen abwich, zeigten in einigen Grenzen gerade, parallele Linien in äquidistanter Verteilung (63), (64), (65), (66). Das gemeinsame Merkmal aller dieser Korngrenzen war jeweils eine geringfügige Fehlorientierung einer niedrig indizierten Ebenenschar über die Grenze hinweg. Die periodischen Linien wurden daher als periodische Defektstrukturen (Versetzungen) interpretiert, die zur Herstellung der Kohärenz der niedrig indizierten Ebenenschar in der Korngrenze notwendig sind. Dies kann in jedem Kristallgitter für Ebenen dichter Atompackung der Fall sein. In kubisch-flächenzentrierten Strukturen ist die Voraussetzung dichter Packung der Atome für $\{200\}$ -, $\{220\}$-, und $\{111\}$ -Ebenen gegeben. Das auf Grund dieser Beobachtungen kürzlich vorgeschlagene Ebenenpassungsmodell (Plane-Matching Modell) (63) postuliert dann Korngrenzen mit besonderen Eigenschaften, wenn ein Satz niedrig indizierter Ebenen des einen Kristall-

gitters kohärent oder teilkohärent mit den entsprechenden Ebenen des anderen Gitters zusammenhängt. Für die Energie einer Korngrenze folgt aus diesen Betrachtungen, daß minimale Werte bei Rotationen um niedrig indizierte Drehachsen erreicht werden.

Vergleicht man die Ergebnisse der hier durchgeführten Messungen (Tabellen I - IV) mit diesem Modell der Korngrenzenstruktur, so ist festzustellen, daß das Prinzip der Ebenenpassung zunächst eine gewisse Bedeutung zu haben scheint, da bei nahezu allen beobachteten Orientierungsunterschieden, die zu Korngrenzen minimaler Energie führen, die Kristallgitter der die Grenzen bildenden Körner parallele (110) - Ebenenscharen aufweisen. Aus zwei Gründen erscheint auf Grund der gewonnenen Ergebnisse jedoch eine Modifikation des Modells erforderlich zu sein. In seiner gegenwärtigen Form kann das Plane-Matching Modell nicht erklären, warum Ebenenpassung nur für die (110) - Ebenen beobachtet wird und nicht für (111) - Ebenen, die im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter die dichteste Atompackung aufweisen. Zweitens schlägt das Modell in seiner gegenwärtigen Form vor, daß unabhängig vom Drehwinkel jede Rotation um eine ⟨110⟩ -Richtung zu Korngrenzen niedriger Energie führt. Dies ist ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit den gemachten Beobachtungen, daß die Energie einer Korngrenze eine Funktion des Winkels ist, um den die beiden Kristallgitter gegeneinander verdreht sind, d.h. niedrig energetische Korngrenzen nur bei Vorhandensein "spezieller" Orientierungsunterschiede möglich sind.

(b) Koinzidenzmodelle (Gitterkoinzidenz)

Bei einer gedachten Durchdringung der Kristallgitter zweier Kristallite unterschiedlicher Orientierung erhält man im allgemeinen eine Anzahl gemeinsamer Gitterplätze (vgl. Abs. 1.2.; Abb. 10). Die Atome, die auf diesen Gitterplätzen sitzen, bilden zusammen ein neues dreidimensionales Gitter mit einer größeren Gitterkonstanten als der der beiden Ausgangsgitter (1), (3), (43), (46), (47). Zur Beschreibung des Koinzidenzgitters wurde die Bezeichnung Σ eingeführt, die die Anzahl der Gitterplätze der beiden Kristallgitter pro Koinzidenzplatz angibt. Das Koinzidenz-

gitter ist zunächst ein rein geometrische dreidimensionale Konstruktion und daher nicht auf die Korngrenze beschränkt sowie unabhängig von ihrer Lage. Erst durch das Postulat der Koinzidenzmodelle, daß eine Korngrenze dann besondere Eigenschaften besitzt, wenn der Orientierungsunterschied zwischen den benachbarten Körnern einer Koinzidenzorientierung entspricht, kommt dem Koinzidenzgitter und damit dem Wert Σ eine besondere Bedeutung für die Struktur und die Eigenschaften von Korngrenzen zu. Auf Grund dieser Überlegungen wird davon ausgegangen (46), (47), daß eine große Dichte von Koinzidenzplätzen, die einem niedrigen Wert für Σ entspricht, zu einer guten Passung der Atome in der Grenze führt und daher eine Korngrenze niedriger Energie zur Folge hat. Mit steigendem Σ verschlechtert sich die Atompassung, so daß die freie Energie der Korngrenze erhöht wird. Für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens ($p(\Sigma)$) solcher Korngrenzen folgt daraus: $p(\Sigma = 3) > p(\Sigma = 5) > \ldots > p(\Sigma = 11) > \ldots > \ldots > p(\Sigma = 33) > \ldots$.

Demnach sollte eine $\Sigma = 5$ - Grenze, die durch Rotation von $36{,}9^{\circ}$ um eine $\langle 100 \rangle$ - Drehachse erzeugt werden kann, eine kleinere Energie besitzen als z. B. eine $\Sigma = 33$ - Grenze, die durch Rotation von 59° um eine $\langle 110 \rangle$ - Achse erzeugt werden kann (62). Diese Vorhersagen stehen jedoch in Widerspruch zu den gefundenen experimentellen Ergebnissen (Tabellen I - III). Eine niedrig energetische Korngrenze, bei der der Orientierungsunterschied zwischen den Körnern dem einer $\Sigma = 5$ - Koinzidenzgrenze ($36{,}9^{\circ}$ um $\langle 100 \rangle$) entsprach, war nicht zu beobachten. Dagegen zeigten sich in den aufgenommenen Texturdiagrammen sehr hohe Maxima bei dem Orientierungsunterschied, der aus einer Rotation von 59° um eine parallel zur Plattenoberfläche liegende $\langle 110 \rangle$ - Drehachse resultiert . Dies deutet daraufhin, daß die $\Sigma = 33$ - Grenze eine Korngrenze niedriger Energie ist. Das relativ schwache Auftreten einer $\Sigma = 5$ - Grenze bei tieferen Temperaturen (Tabelle IV) kann diese Aussage nicht einschränken, da in allen Fällen eine wesentlich niedrigere Energie der $\Sigma = 33$ - Grenze zu beobachten war. Aus der Zusammenstellung aller gemessenen Orientierungsunterschiede für Korngrenzen minimaler Energie entsprechend der Höhe der Intensitätsmaxima in den Texturaufnahmen lassen

sich zahlreiche ähnliche Beispiele finden (Tabellen I - IV). Gemeinsam ist jeweils, daß Korngrenzen mit zum Teil sehr hohen Σ- Werten entgegen den theoretischen Vorhersagen der Koinzidenzmodelle niedrigere Energie besitzen als Grenzen mit kleinen Σ- Werten (z. B. $\Sigma = 11 < \Sigma = (5,7,9)$ oder $\Sigma = 33 < \Sigma = (5,7,9)$) und Grenzen mit vorhergesagten vergleichbaren Energiewerten (z.B. $\Sigma = (29,33,37)$) starke Unterschiede aufweisen. So wurden Korngrenzen mit $\Sigma = (29,37)$ nicht beobachtet, während die $\Sigma = 33$ - Grenze als Korngrenze niedriger Energie identifiziert wurde. Die angeführten Beispiele zeigen, daß die von den Koinzidenzmodellen postulierte stetige Beziehung zwischen Σ und den Korngrenzen niedriger Energie experimentell nicht bestätigt wird. Daher legen die Ergebnisse den Schluß nahe, daß der geometrische Parameter Σ allein nicht der bestimmende Faktor der Struktur und der Eigenschaften sein kann.

(c) Korngrenzen - Koinzidenz und Periodizität

Die beobachtete stetige Änderung der Eigenschaften von Korngrenzen in Abhängigkeit vom Orientierungsunterschied zwischen den Körnern (35) ist durch das beschriebene Gitterkoinzidenzmodell nur unter der zusätzlichen Annahme eines überlagerten Versetzungsnetzwerkes (47) erklärbar, da bereits geringe Abweichungen von der idealen Koinzidenzorientierungsbeziehung zur einer Zerstörung des Koinzidenzgitters führen und damit eine sprunghafte Änderung der Korngrenzeneigenschaften bewirken würde. Um diesen Gegebenheiten besser Rechnung tragen zu können, wurde aus dem Gitterkoinzidenzmodell ein Koinzidenzkonzept entwickelt (44), das ausschließlich die Dichte von Koinzidenzplätzen in der Korngrenzenebene berücksichtigt (Korngrenzen - Koinzidenz). Abb. 24a zeigt als Beispiel die Anordnung von Koinzidenzatomen in symmetrischen Korngrenzen, die durch Rotation von $16{,}1^\circ$, $17{,}9^\circ$ und 20° um eine $\langle 110 \rangle$ - Drehachse erzeugt werden können. Alle drei Grenzen haben etwa vergleichbare geometrische Parameter wie z.B. ihre symmetrische Lage. Das Korngrenzenkoinzidenzmodell hat gegenüber der Beschreibung der Struktur von Korngrenzen durch das Gitterkoinzidenzmodell den Vorteil, daß es eine Beibehaltung der Koinzidenzplätze in der Korngrenze auch bei Abweichungen von

der exakten Koinzidenzorientierung zuläßt. Die dabei auftretenden Spannungen können im Gitter der beiden Kristallite kompensiert werden. Günstige Korngrenzeneigenschaften wie z.B. niedrige Energie werden bei einer möglichst hohen Zahl von Koinzidenzatomen in der Korngrenze vorausgesagt. Das heißt, eine Korngrenze, die durch Rotation von 20° um eine $\langle 110 \rangle$ - Achse entsteht, mit einer höheren Dichte an Koinzidenzatomen pro Flächeneinheit als die durch Rotation von $17,9^{\circ}$ oder $16,1^{\circ}$ um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse entstandenen Grenzen (Abb. 24a) sollte demzufolge auch eine niedrigere Energie als diese Grenzen besitzen. Die gefundenen Ergebnisse (Tabellen I - IV) zeigen jedoch ein unterschiedliches Verhalten. Von den drei angeführten Grenzen wurde lediglich die $17,9^{\circ}$ - Grenze beobachtet (= 18° in den Tabellen). Das Auftreten dieser Korngrenze führt zu dem Schluß, daß auch die Korngrenzenkoinzidenz kein Kriterium sein kann, das die Struktur und die Eigenschaften von Korngrenzen entscheidend beeinflußt.

Ähnliche Argumente schließen auch eine Beschreibung der Korngrenzenstruktur durch das Modell der Korngrenzenperiodizität (45) aus. Die Anordnung der Atome in der Korngrenze hat starke Abstoßungskräfte zwischen den Atomen in der unmittelbaren Umgebung der Koinzidenzatome zur Folge (vgl. Abb. 24a). Somit stellt diese Struktur keine Anordnung minimaler Energie dar. Eine Verringerung der Energie könnte erreicht werden, wenn die abstoßenden Kräfte durch Translation der beiden Kristallgitter gegeneinander (ohne Verdrehung) abgebaut werden. Abb. 24b zeigt die Struktur der in Abb. 24a dargestellten Grenzen ($16,1^{\circ}$, $17,9^{\circ}$ und 20° um $\langle 110 \rangle$) nach einer solchen Translation. Man erkennt, daß dadurch die abstoßenden Kräfte in der Koinzidenzatome beseitigt sind (vgl. Abb. 24a). Gleichzeitig enthalten die so aufgebauten Grenzen jedoch keine Koinzidenzatome mehr. Dagegen bleibt die Periodizität der Grenzen (p) erhalten. Zur Erklärung der für einige Koinzidenzbeziehungen beobachteten Korngrenzen niedriger Energie wurde vorgeschlagen (45), daß die Periodizität einer Korngrenze ihre Struktur und Eigenschaften entscheidend beeinflußt. Es werden dann Korngrenzen niedriger Energie vorausge-

sagt, wenn die Korngrenze eine kurze Periodizität hat. Diese Deutung ist ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit den gemachten Beobachtungen (Tabellen I - IV). Aus den Messungen ergab sich, daß die 17,9° - Grenze niedrigere Energie aufwies als die 20° - Grenze, die auf Grund ihrer kürzeren Periodizität günstigere Eigenschaften haben sollte, aber in den Texturaufnahmen nicht gefunden werden konnte.

(d) Inselmodelle

Die zur Beschreibung von Korngrenzenstrukturen entwickelten Inselmodelle (67), (68), (69) gehen davon aus, daß in einer Korngrenze Bereiche (Inseln) hoher Packungsdichte von Atomen, d.h. Bereiche guter atomarer Passung vorliegen, die durch Gebiete schlechter Passung voneinander getrennt sind. In der ursprünglich von Mott (67) vorgeschlagenen Form werden alle geometrischen Einflußfaktoren auf die Korngrenzenstruktur wie die Struktur der benachbarten Kristallite, der Orientierungsunterschied zwischen ihnen und die Orientierung der Korngrenze vernachlässigt. Das sich daraus ergebende isotrope Verhalten der Korngrenzeneigenschaften ist jedoch in Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen, die eine charakteristische Abhängigkeit der Energie von dem Orientierungsunterschied zwischen den Körnern zeigen (Tabellen I - IV), (vgl. 34). Smoluchowski (68) schlug eine verbesserte Form des Inselmodells unter Berücksichtigung der Orientierung der Körner und der Korngrenzenorientierung vor , und in einer weiteren Entwicklungsstufe versuchte Gifkins (69) dem Inselmodell durch feldionenmikroskopische Untersuchungen zusammen mit den Ergebnissen experimenteller Eigenschaftsmessungen eine allgemein gültige Form zu geben. Abb. 25 zeigt eine schematische Darstellung des von Gifkins (69) abgeleiteten Modells bei dem die Trennung der Gebiete guter Atompassung durch Reihen "kondensierter" Leerstellen (Bereiche schlechter Passung) erfolgt und von diesen kanalförmig umschlossen werden.

Ein Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit diesem Modell ist zunächst schwierig, da keine quantitativen Angaben über

das Vorhandensein "spezieller" Korngrenzen gemacht werden. Die Inselmodelle liefern jedoch keine Erklärung für die gefundene Abhängigkeit der Korngrenzenenergie von der Temperatur (Tabelle IV), weil sich aus reinen Geometrievorstellungen kein thermodynamisches Verhalten ableiten läßt. Zudem muß man aus der Anwesenheit von Leerstellen in der Korngrenze schließen, daß für Metalle mit gleicher Bildungsenergie für solche Leerstellen gleiches Korngrenzenverhalten zu erwarten ist. Dies ist zum Beispiel für Kupfer und Silber der Fall (70). Allerdings zeigen ähnliche Sinterexperimente an reinem Silber (71) unterschiedliche Korngrenzen niedriger Energie im Vergleich zu den hier vorliegenden Ergebnissen an reinem Kupfer. Daher können auch die Inselmodelle die gemachten Beobachtungen nicht in befriedigender Weise deuten.

(e) Modell der strukturellen Baueinheiten

Die Berechnungen der Struktur von Korngrenzen haben gezeigt (35), (42), daß eine Korngrenze ihre Energie durch einen Relaxationsprozeß erniedrigen kann, der aus einer translatorischen Verschiebung (ohne Verdrehung) der beiden Kristallgitter relativ zueinander (vgl. Abb. 24b) und einer lokalen Lageänderung einzelner Atome der Korngrenze in die ihnen entsprechende Gleichgewichtslage besteht. Die sich daraus ergebende Struktur niedriger Energie enthält keine Koinzidenzatome mehr und kann als zweidimensionale periodische Anordnung von strukturellen Baueiheiten betrachtet werden (35), (vgl. Abs. 1.2.; Abb. 12a, b). Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Abhängigkeit der Korngrenzenenergie von zwei Faktoren: einem durch die Relaxationsspannung bedingten Spannungsanteil und einem Anteil, der aus den Wechselwirkungen zwischen den Atomen (d.h. bei Metallen aus der Elektronenstruktur) in der Grenze und in ihrer unmittelbaren Umgebung resultiert. Eine Korngrenze niedriger Energie wird also dann entstehen, wenn die Summe aus beiden Anteilen ein Minimum ist. In seiner gegenwärtigen Form wurden aus diesem Modell zwar noch keine quantitativen Angaben über die exakten Orientierungsunterschiede,

die zu niedrig energetischen Korngrenzen führen, abgeleitet, jedoch stehen die hier gewonnenen experimentellen Ergebnisse nicht in Widerspruch zu den vermuteten Relaxationsvorgängen und der interatomaren Wechselwirkung, die die Struktur einer Korngrenze bestimmen sollen. Dieser Schluß folgt aus den gemachten Beobachtungen, daß die meisten Orientierungsunterschiede für Korngrenzen niedriger Energie, die sich bei der kohärenten Rotation der Kugeln während des Sinterns einstellen, durch Drehung der benachbarten Kristallgitter um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse erzeugt werden können. Beide Kristallite haben also eine gemeinsame Richtung dichter Atompackung, die zu einer starken Wechselzwischen den Atomen in der Korngrenze und daher zu einer niedrigeren freien Energie der Grenze führt.

Es erscheint daher unwahrscheinlich, daß allein geometrische Parameter wie Σ, die Korngrenzenperiodizität oder die Kohärenz von Gitterebenen über die Grenzfläche die Energie einer Korngrenze bestimmen. Dies haben die gemachten Beobachtungen auch bestätigt. Die bisher vorgeschlagenen Geometriemodelle der Korngrenzenstruktur können die gemessenen Orientierungsunterschiede (Tabellen I - IV), die Korngrenzen niedriger Energie entsprechen, nicht vollständig erklären.

Alle geometrischen Korngrenzenmodelle sagen neben der starken Abhängigkeit der Korngrenzenenergie vom Orientierungsunterschied zwischen den Kristalliten, die durch die Ergebnisse bestätigt wird, auch eine starke Abhängigkeit der Energie von der Orientierung der Korngrenzenebene voraus (1), (3). Die experimentellen Ergebnisse (Tabelle V) stehen zu dieser Aussage jedoch in Widerspruch, da nur eine sehr schwache Neigungsabhängigkeit zu beobachten war, die sich darin äußerte, daß einige relativ schwach auftretende Grenzen (z.B. 18° oder 31° um $\langle 110 \rangle$) je nach Plattenorientierung nicht gefunden werden konnten bzw. Grenzen mit sehr niedriger Energie (z.B. 50° um $\langle 110 \rangle$) nur geringfügige Abschwächungen in der gemessenen Röntgenintensität in Abhängigkeit von der Orientierung der Platte zeigten.

Der beobachtete Temperatureinfluß auf die Korngrenzenenergie kann

ebenfalls nicht mit geometrischen Vorstellungen in Übereinstimmung gebracht werden, da wie bereits erwähnt eine daraus abgeleitete Struktur für alle Temperaturen gleich ist und daher auch gleiche Eigenschaften über den gesamten Temperaturbereich zu erwarten wären. Es hat sich gezeigt (Tabelle IV), daß die Energie einiger Korngrenzen mit steigender Temperatur erhöht wurde bis sie schließlich nicht mehr beobachtet werden konnten (z.B. 22°,37° um ⟨100⟩ oder 18°, 38°, 47° um ⟨111⟩) und die relative Höhe der Intensitätsmaxima einiger niedrig energetischer Grenzen (z.B. 70°,50°, 59° um ⟨110⟩) zunahm. Dies deutet auf eine in verschiedenen Untersuchungen (72), (73), (74) gefundene Phasenumwandlung in der Struktur einiger Korngrenzen hin. Die bisher vorliegenden Messungen erlauben noch keine Aussage darüber ob es sich um eine Umwandlung 1. Ordnung wie beispielsweise das Korngrenzenschmelzen oder um Umwandlungen 2. Ordnung handelt. Eine Umwandlung 2. Ordnung könnte durch Umklappen der vorhandenen Korngrenzenstruktur in eine neue , energetisch günstigere Konfiguration erfolgen (74).

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen muß daher geschlossen werden, daß die Korngrenzenmodelle, die auf reinen geometrischen Überlegungen basieren, die Struktur und die Eigenschaften von Korngrenzen nicht in ausreichender Weise beschreiben können. Es muß deshalb angenommen werden, daß bei Metallen Einflüsse der Elektronenstruktur auf die Korngrenzeneigenschaften zu berücksichtigen sind. Auf die Bedeutung der Elektronenstruktur für die Korngrenzeneigenschaften deuten die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen hin (71), (75), (76), (77), (78). So zeigten Sinterexperimente an reinem Silber(71) nach dem hier beschriebenen Verfahren zum Teil unterschiedliche Orientierungsunterschiede für Korngrenzen niedriger Energie. Dies kann wegen der gleichen Kristallstruktur von Kupfer und Silber nicht mit geometrischen Vorstellungen erklärt werden, sondern muß auf ihre unterschiedliche Elektronenstruktur zurückgeführt werden. Unterstützt wird das Modell der strukturellen Baueinheiten auch durch elektronenmikroskopische Untersuchungen (77), die zum ersten Mal die Relaxationsvorgänge in Korngrenzen, wie sie vom Bau-

einheitenmodell postuliert werden, direkt nachweisen konnten. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß im allgemeinen keine Koinzidenzatome vorhanden sind. Berechnungen der Struktur von Zwillingsgrenzen in kubisch-raumzentrierten Kristallen (78) zeigten, daß neben der bisher bekannten "Reflexionsstruktur" der Zwillingsgrenzen auch eine durch Relaxation der benachbarten Kristallgitter entstandene Zwillingsstruktur niedriger Energie möglich ist. Auf Grund der zusätzlichen Evidenz durch diese Untersuchungen erscheint die Unterstützung des aus den Berechnungen der Struktur von Korngrenzen abgeleiteten Modells der strukturellen Baueinheiten (36) durch die Ergebnisse dieser Arbeit gerechtfertigt.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode zur Ermittlung der Gesamtheit aller Korngrenzen niedriger Energie ("spezielle" Korngrenzen) in einem Material entwickelt. Die Methode wurde auf Korngrenzen in reinem Kupfer angewendet und die erhaltenen Ergebnisse mit den Vorausagen verschiedener atomistischer Modelle der Struktur von Korngrenzen verglichen. Der wesentliche Fortschritt des neuen Verfahrens besteht darin, daß es mit der entwickelten Methode erstmals möglich ist , experimentelle Aussagen über die Gültigkeit von Korngrenzenmodellen zu gewinnen.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung der kohärenten Rotation von Einkristallkugeln während des Sintervorganges, wenn die Kugeln auf eine einkristalline Platte des gleichen Materials gesintert werden. Zur Beobachtung dieser Rotation wurde eine große Anzahl (ca. 5000) einkristalliner Kugeln aus reinem Kupfer (99,999% Cu) in trockenem Wasserstoff bei 1060° C auf einen plattenförmigen Kupfereinkristall gesintert. Die Kugeln hatten einen Durchmesser von etwa 100 µm und die Abmessungen der Platte waren ca. 20 mm × 20 mm × 3 mm.

Die Orientierungsverteilung der Kugeln zu Beginn der Experimente ist statistisch. Um die Energie der einzelnen Korngrenzen, die sich beim Sintern zwischen den Kugeln und der Platte bilden, zu minimalisieren, rotieren die Einkristallkugeln während des Sintervorganges in diejenigen Orientierungen, die zu Korngrenzen niedriger Energie ("spezielle" Grenzen) führen. Mit zunehmender Sinterzeit wandelt sich daher die anfänglich statistische Orientierungsverteilung der Kugeln in eine nichtstatistische Verteilung um, und die Kugelorientierungen konzentrieren sich in der Umgebung bestimmter Winkel. Diese Häufungsstellen beschreiben die Orientierungsunterschiede, die den "speziellen" Korngrenzen entsprechen. Die Messung der Orientierungsverteilung erfolgte mittels Texturaufnahmen.

Es wurden verschieden orientierte Platten verwendet, um neben dem Einfluß der Kristallorientierung auf die Energie von Korngrenzen auch deren Abhängigkeit von der Korngrenzenneigung

untersuchen zu können. Die Oberflächen der Einkristallplatten waren jeweils zu den (100)-, (110)- oder (111)- Ebenen des Kupfergitters parallel. Ein wesentlicher Einfluß der Orientierung der Korngrenzenebene auf die Energie der Grenze konnte nicht beobachtet werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Energie der Korngrenzen wurde durch Messung der kohärenten Kugelrotation als Funktion der Sintertemperatur untersucht. Platten mit (110) - Oberflächenorientierung wurden bei Temperaturen von 750° C, 850° C und 950° C gesintert und die Ergebnisse der Messungen mit denen bei 1060° C verglichen. Es wurde eine deutliche Abhängigkeit der Korngrenzenenergie von der Sintertemperatur beobachtet.

Die Auswertung der Meßergebnisse hat gezeigt, daß die gefundenen Orientierungsunterschiede (bei allen Sintertemperaturen) nicht mit den Vorhersagen der geometrischen Koinzidenzmodelle von Korngrenzen übereinstimmen. Die Messungen ergaben, daß einige der aus der Koinzidenzvorstellung abgeleiteten "speziellen" Korngrenzen energetisch nicht bevorzugt sind, während andere Orientierungsunterschiede zu energetisch günstigen Korngrenzen führen, die von den Koinzidenzmodellen nicht vorhergesagt werden. Damit hat sich das Grundpostulat der Koinzidenzmodelle in seiner gegenwärtigen Form als nicht richtig erwiesen. Auch mit den Aussagen der rein geometrischen Inselmodelle und dem Ebenenpassungsmodell (Plane-Matching Modell), die zur Beschreibung der Korngrenzenstrukturen entwickelt wurden, sind die vorliegenden Ergebnisse nicht in volle Übereinstimmung zu bringen. Dagegen unterstützen die gemachten Beobachtungen das aus atomistischen Rechnungen abgeleitete Korngrenzenmodell der strukturellen Baueinheiten und legen daher die Vermutung nahe, daß die Eigenschaften von Korngrenzen genau wie die Eigenschaften des perfekten Gitters wesentlich von der Elektronenstruktur des Materials abhängen.

Literaturverzeichnis

(1) H. Gleiter, B. Chalmers: High-Angle Grain Boundaries, Progr. Mat. Sci. 16, 1972, Eds.: B. Chalmers, J.W. Christian, T.B. Massalski, Pergamon Press

(2) H. Gleiter: Struktur und Eigenschaften von Großwinkelkorngrenzen in Metallen, Materialkundlich-Technische Reihe 2, Ed.: G. Petzow, Stuttgart, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1972

(3) P.H. Pumphrey: Special High-Angle Grain Boundaries, to be publ. in "Grain Boundaries - Structure and Properties", Eds.: D.A. Smith, G.A. Chadwick, Academic Press

(4) T. Johannesson, A. Thölén: Phil. Mag. 21, 1970, p. 1223

(5) J.D. Livingston: General Electric Report No. 74 CRD 162, 1974

(6) J.H. Westbrook: Met. Rev. 9, 1964, p. 415

(7) H. Gleiter: Acta Met. 18, 1970, p. 117

(8) H. Gleiter: Acta Met. 16, 1968, p. 1167

(9) K.T. Aust, J.W. Rutter: Grain Boundary Migration in "Recovery and Recrystallization of Metals", Ed.: L. Himmel, Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1963, p. 131

(10) G. Wassermann, J. Grewen: Texturen metallischer Werkstoffe, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 2. Aufl. 1962

(11) O.P. Arora, M. Metzger: Trans. AIME 236, 1966, p. 1205

(12) K.T. Aust, J.S. Armijo, J.H. Westbrook: Trans. ASM 59, 1966, p. 544

(13) P. Coulomb, C. Leymonie, P. Lacombe: Acta Met. 7, 1959, p. 691

(14) P.G. Shewmon: Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963

(15) D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, 1957

(16) D. Turnbull, R. Hoffman: Acta Met. 2, 1954, p. 419

(17) L. DeJonghe, W. Warburton: Scripta Met. 6, 1972, p. 405

(18) H. Gleiter: J. Less-Common Met. 28, 1972, p.297

(19) P.E. Doherty, R.S. Davis: Acta Met. 7, 1959, p. 118

(20) R.S. Barnes, G.B. Redding, A.H. Cottrell: Phil. Mag. 3, 1958, p. 97

(21) K.T. Aust, R.E. Hanneman, P. Niessen, J.H. Westbrook: Acta Met. 16, 1968, p. 291

(22) E. Hornbogen: Trans. ASM 57, 1964, p. 130

(23) G. Bäro, H. Gleiter, E. Hornbogen: Mat. Sci. Eng. 3, 1968, p. 1053

(24) G. Bäro, E. Hornbogen: Quantitative Relation between Properties and Microstructure, Eds.: D.G. Brandon, A. Rosen, Israel Univ. Press, 1969, p. 457

(25) E. Hornbogen, H. Warlimont: Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1967

(26) H. Gleiter, H.P. Klein: Phil. Mag. 27, 1973, p. 1009

(27) P.H. Pumphrey, H. Gleiter: Phil. Mag. 30, 1974, p. 593

(28) H. Gleiter: private Mitteilung

(29) S. Amelinckx, W. Dekeyser: Solid State Physics 8, 1959, p.325

(30) W.L. Bragg: Proc. Roy. Soc. 52, 1940, p.54

(31) J.M. Burgers: Proc. Roy. Soc. 52, 1940, p. 23

(32) W.T. Read, W. Shockley: Phys. Rev. 78, 1950, p. 275

(33) J.C.M. Li: J. Appl. Phys. 32, 1961, p. 525

(34) H. Gleiter: Acta Phys. Austr. 35, 1972, p. 64

(35) H. Gleiter: Phys. stat. sol. (b) 45, 1971, p. 9

(36) K.M. Bowkett, D.A. Smith: Field-Ion Microscopy in "Defects in Crystalline Solids" 2, Eds.: S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam-London, 1970, p. 142

(37) B. Loberg, H. Norden, D.A. Smith: Phil. Mag. 24, 1971, p. 897

(38) Y. Ishida, D.A. Smith: Scripta Met. 8, 1974, p. 293

(39) M.A. Fortes, D.A. Smith: J. Appl. Phys. 41, 1970, p. 2348

(40) M. Weins, B. Chalmers, H. Gleiter, M. Ashby: Scripta Met. 3, 1969, p. 601

(41) M. Weins, H. Gleiter, B. Chalmers: Scripta Met. 4, 1970, p.235

(42) M. Weins, H. Gleiter, B. Chalmers: J. Appl. Phys. 42, 1971, p. 2639

(43) M.L. Kronberg, F.H. Wilson: Trans. AIME 185, 1949, p. 501

(44) G.H. Bishop, B. Chalmers: Scripta Met. 2, 1968, p. 133

(45) B. Chalmers, H. Gleiter: Phil. Mag. 23, 1971, p. 1541

(46) W. Bollmann: Phil. Mag. 16, 1967, p. 363

(47) D.G. Brandon: Acta Met. 14, 1966, p. 1479

(48) C. Herring: in "Physics of Powder Metallurgy", Ed.: W.E. Kingston, McGraw-Hill, New York, 1951

(49) P.G. Shewmon: Energy and Structure of Grain Boundaries, ch. 5 in "Recrystallization, Grain Growth and Textures", ASM, Metals Park, Ohio, 1966, p. 165

(50) G.C. Kuczynski: Trans. AIME 185, 1949, p. 169

(51) J. Frenkel: J. Physics (U.S.S.R.) 9, 1945, p. 385

(52) W. Schatt, S.E. Heinrich: Planseeber. f. Pulvermet. 18, 1970, p. 7

(53) R. Schober, J. Boiko, W. Schatt: Planseeber. f. Pulvermet. 21, 1973, p. 246

(54) F. Thümmler, W. Thomma: Met. Rev. 115, 1969, p. 69

(55) Ja.E. Geguzin: Physik des Sinterns, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Aufl. 1973

(56) G.H. Gessinger, F.V. Lenel, G.S. Ansell: Scripta Met. 2, 1968, p. 547

(57) H.J. Bunge: in "Texturen in Forschung und Praxis", Eds.: J. Grewen, G. Wassermann, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1969, p. 24

(58) C.S. Barett, T.B. Massalski: Structure of Metals, McGraw-Hill, New York, 2. Aufl. 1966

(59) F. Sauerwald, L. Holub: Z. f. Elektrochemie 39, 1933, p.750

(60) A. H. Cottrell: Theoretical Structural Metallurgy, E. Arnold Publ. LTD, London, 2 nd Ed. 1955, Repr. 1965, p.208

(61) G. Herrmann: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1973

(62) Y. Ishida, M. McLean: Phil. Mag. 27, 1973, p. 1125

(63) P.H. Pumphrey: Scripta Met. 6, 1972, p. 107

(64) P.H. Pumphrey: Scripta Met. 7, 1973, p. 893

(65) B.Loberg, H. Norden: Acta Met. 21, 1973, p. 213

(66) G.Bäro, H. Gleiter: Acta Met. 21, 1973, p. 1405

(67) N.F. Mott: Proc. Roy. Soc. 60, 1948, p. 391

(68) R. Smoluchowski: Phys. Rev. 83, 1951, p. 69

(69) R.C. Gifkins: Mat. Sci. Eng. 2, 1967, p.181

(70) Jin-Ichi Takumara: in "Physical metallurgy", Ed.: R.W. Cahn, North-Holland Publ. Comp. 2. Aufl. 1970, 2. Druck 1974, p. 857

(71) G. Herrmann, H. Sautter, G. Bäro, H. Gleiter: Proc. Fourth Bolton Landing Conf., 9 - 12. Juni 1974, Bolton Landing N.Y., McGraw-Hill, 1975

(72) C.J. Simpson, K.T. Aust: Surface Science 31, 1972, p. 479

(73) E.W. Hart: in "The Nature and Behaviour of Grain Boundaries", Ed.: Hsun Hu, Plenum Press, New York, 1972, p. 155

(74) H.Gleiter: Z. f. Metallkde 61, 1970, p. 282

(75) J.F. Devlin: J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1974, p. 1865

(76) H. Gleiter, J.F. Devlin: private Mitteilung

(77) R.C. Pond, D.A. Smith: Can. metall. Q. 13, 1974, p. 39

(78) P.D. Tristowe, A.G. Crocker: Phil. Mag. 31, 1975, p. 503

(79) G.Hasson, C. Goux: Scripta Met. 5, 1971, p. 889

(80) J. Rutter, K.T.Aust: Acta Met. 13, 1966, p.181

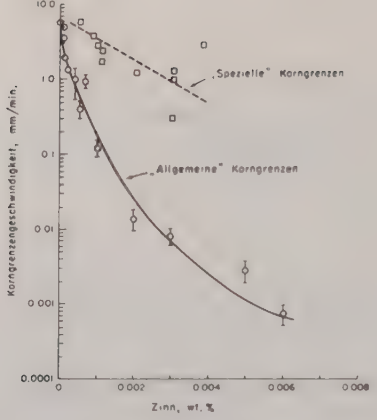


Abb. 1: Korngrenzenbeweglichkeit in Pb - Zn Mischkristallen bei 300° C (2), (9). Die Beweglichkeit der "speziellen" Korngrenzen wird mit steigendem Zn - Gehalt deutlich weniger abgeschwächt als die der "allgemeinen" Grenzen.

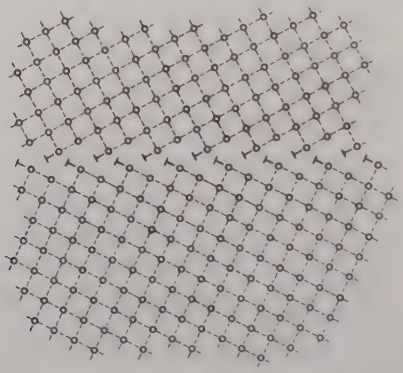


Abb. 2: Schematische Darstellung der Struktur einer Korngrenze nach dem Versetzungsmodell. Die beiden Körner sind 53° um eine senkrecht zur Bildebene liegende Achse gegeneinander verdreht (2).

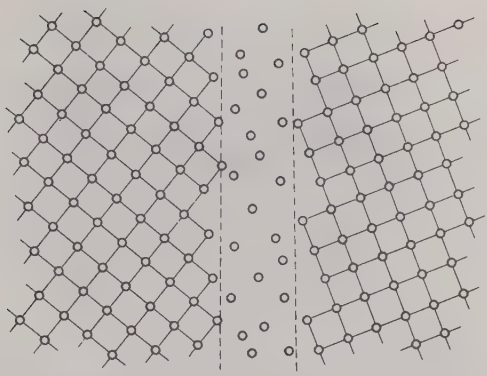


Abb. 3: Modell einer amorphen Korngrenzenstruktur. Zwischen den Körnern befindet sich ein Bereich hoher Unordnung der Atome (2)

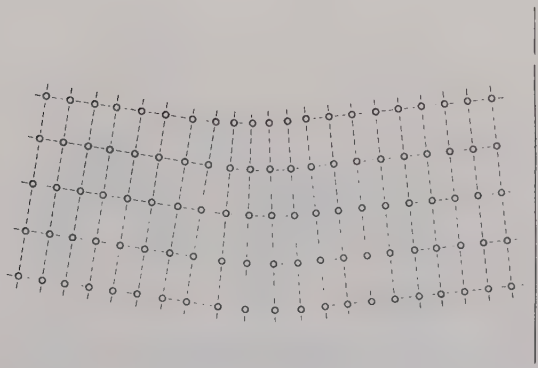


Abb. 4: Modell der elastisch verbogenen Gitterebenen (2).

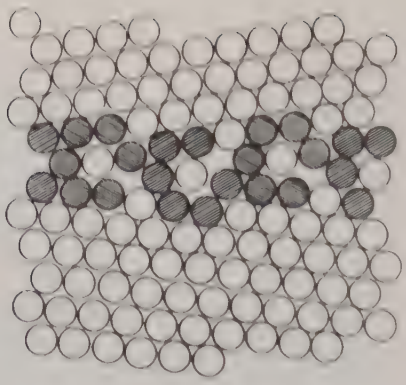


Abb. 5: Beispiel für die Struktur einer Korngrenze in Form eines Übergangsgitters (2). Die Korngrenze liegt symmetrisch zum Kristallgitter der beiden Körner, die um einen Winkel von 18° um eine senkrecht zur Bildebene liegende Achse gegeneinander verdreht sind.

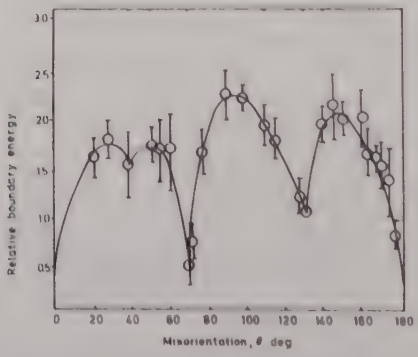


Abb. 6: Gemessene Korngrenzenenergie für symmetrische Kippgrenzen in Aluminium. Θ ist der Kippwinkel um eine beiden Kristalliten gemeinsame ⟨100⟩ - Drehachse (79).

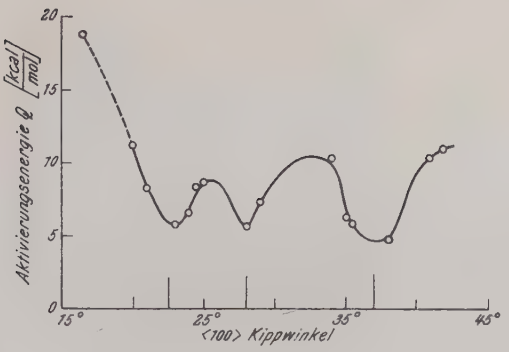


Abb. 7: Aktivierungsenergie der Korngrenzenbewegung in Abhängigkeit vom Orientierungsunterschied für ⟨100⟩ - Kippgrenzen in zonengereinigtem Blei (34), (80).

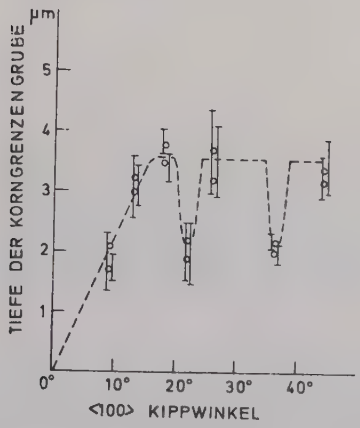


Abb. 8: Tiefe der Korngrenzengrube an ⟨100⟩ - Kippgrenzen in Aluminiumbikristallen nach 10-tägiger Lagerung in einer 16% HCl - Lösung (11), (34).

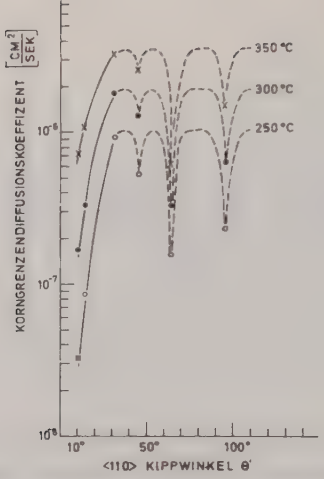


Abb. 9: Abhängigkeit des Korngrenzendiffusionskoeffizienten vom Orientierungsunterschied in ⟨110⟩ -Kippgrenzen in Aluminium (34).

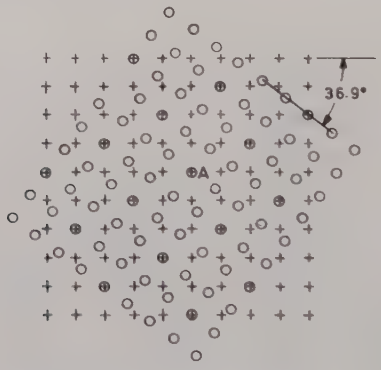


Abb. 10: Koinzidenzgitter (⊕), das bei der gedachten Durchdringung zweier 36,9° um eine senkrecht zur Bildebene verdrehter kubisch primitiver Kristallgitter (+,○) entsteht (34).

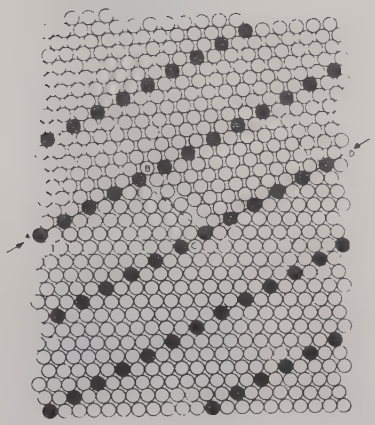


Abb. 11: Modell einer atomistischen Korngrenzenstruktur nach Brandon (Koinzidenzmodell) (47). Die Korngrenze liegt in einer Ebene hoher Dichte von Koinzidenzatomen (●) wie sie im Bereich A-B oder C-D zu finden ist (2).

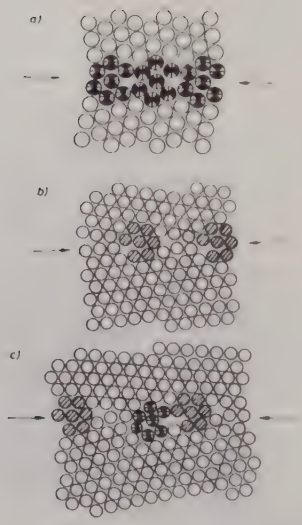
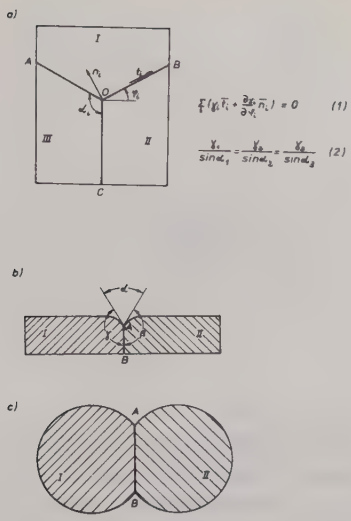


Abb. 12: Schematische Darstellung der berechneten Struktur von Korngrenzen. Die Grenze liegt jeweils symmetrisch zum Gitter beider Kristallite, die um einen bestimmten Winkel, der in die Rechnung eingegeben wird, gegeneinander verdreht sind ($\Theta_a = 38^\circ$, $\Theta_b = 18^\circ$, $\Theta_c = 22^\circ$). Die Abbildungen 12a,b zeigen zwei "spezielle" Korngrenzen, d.h. Grenzen niedriger Energie, während Abb. 12c eine aus den Rechnungen und ihrer Deutung abgeleitete Struktur einer "allgemeinen" Korngrenze zeigt.



$$f(\gamma_i \vec{n}_i + \frac{\partial \gamma_i}{\partial \vec{n}_i}) = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{\gamma_1}{\sin\alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin\alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin\alpha_3} \qquad (2)$$

Abb. 13: Schematische Darstellung der bisher zur Messung der Korngrenzenenergie benutzten Methoden (1):

(a) Trikristall zur Bestimmung der Gleichgewichtslage dreier Korngrenzen. Die Winkel α_i sind im Gleichgewichtszustand ein Maß für die relative Energie dieser Grenzen, die aus den angegebenen Gleichungen berechnet werden kann (48).

(b) Bikristallmethode zum Vergleich der Oberflächen- mit der Energie der Korngrenze A - B. Nach Einstellung der Gleichgewichtsform der Oberfläche geben die Winkel α, β, γ die relativen Werte der Oberflächen- und Korngrenzenenergie an.

(c) Verfahren zur Bestimmung der Orientierungsunterschiede, die bei der Rotation zweier Kugeln (I,II) während des Sinterns aus dem Bestreben nach Minimalisierung der Oberflächenenergie entstehen. Dabei wird sich zwischen den Kugeln eine Korngrenze (A-B) minimaler Energie einstellen.

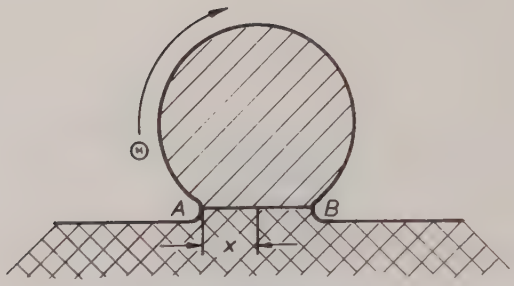


Abb. 14: Schematische Darstellung des Sintermodells Platte-Kugel. Beim Sintern entsteht zwischen der Kugel und der Platte ein Hals in dessem engsten Querschnitt sich bei Vorhandensein eines Orientierungsunterschiedes die Korngrenze (A-B) befindet.
x ist der Grenzflächenradius; Ⓜ der Rotationswinkel der Kugel um Ihr Zentrum (49).

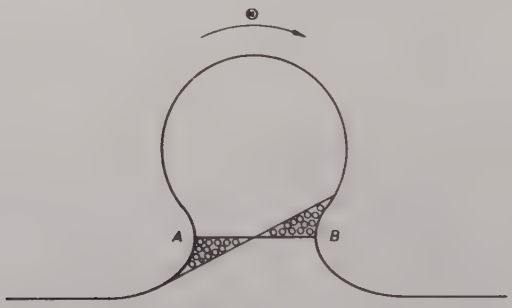


Abb. 15: Prinzipskizze des Rotationsvorganges der Kugel während des Sinterns.

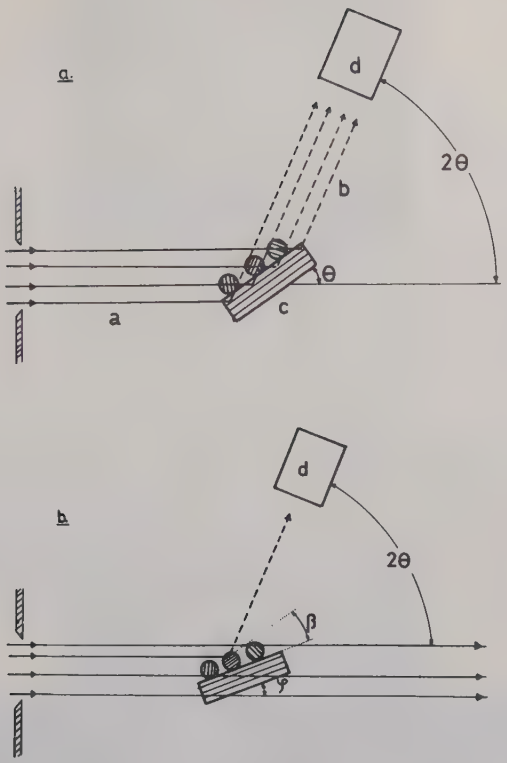


Abb. 16: Schematische Darstellung der Methode, die zur Messung der Orientierungsverteilung der auf einer Einkristallplatte angesinterten Kugeln verwendet wurde.
a = einfallender Röntgenstrahl, b = abgebeugter Röntgenstrahl, c = Probe, d = Zählrohr
Die "reflektierenden" Gitterebenen in der Platte werden als zur Oberfläche parallel angenommen. Zur Plattenoberfläche parallele Linien in den Kugeln symbolisieren Gitterebenen des gleichen Typs.

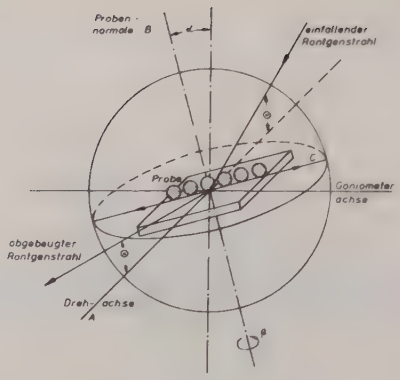


Abb. 17: Arbeitsprinzip des Texturanalysators Philips PW 1078. Neben der Drehung der Probe um die Achse A(Neigung der Probe bezüglich des Röntgenstrahles) und der Drehung um die Probennormale führt die Probe zur Erfassung einer möglichst großen Zahl von Kugeln eine Translationsbewegung (C) aus.

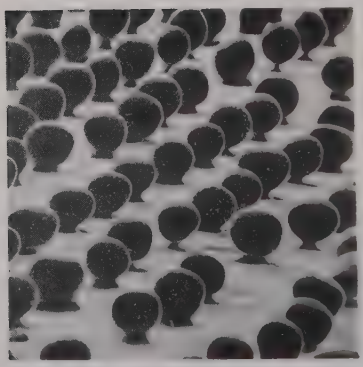


Abb. 18:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kugelanordnung auf einer Einkristallplatte (80 - fach).

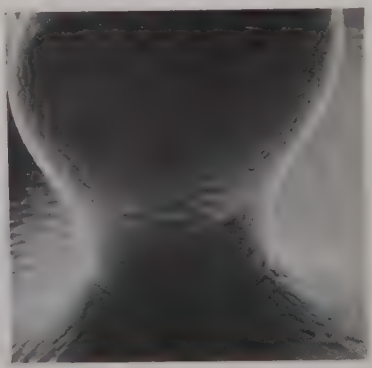


Abb. 19:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer einzelnen auf eine Einkristallplatte gesinterten Kugel (850 - fach).

Abb. 20: Lichtmikroskopische Aufnahme einer auf eine Einkristallplatte gesinterten einkristallinen Kugel im Querschnitt. Außer der Korngrenze im Halsquerschnitt zwischen Kugel und Platte sind keine weiteren Grenzen festzustellen (400- fach).

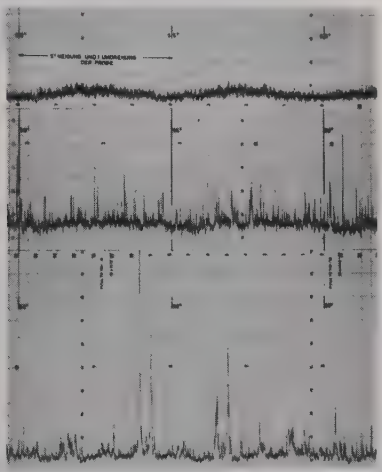


Abb. 21: "Reflektierte" Röntgenintensität als Funktion der Probenneigung. Die obere Kurve zeigt die aufgenommene Intensität einer Einkristallplatte ohne Kugeln. Die mittlere Kurve zeigt die Intensitätsverteilung des gleichen Kristalls nach 8 h Sinterzeit bei 1060° C. In der unteren Kurve ist die abgebeugte Intensität der gleichen Probe nach 40 h Sinterzeit gezeigt.

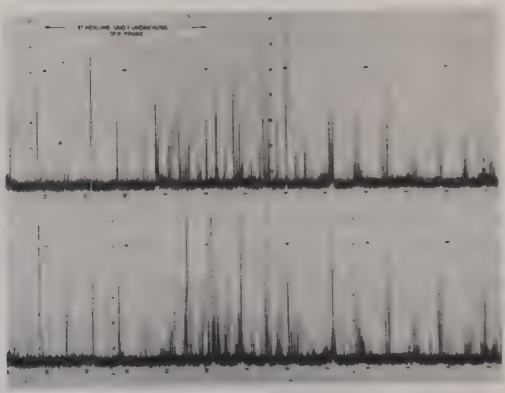


Abb. 22: Reproduzierbarkeit der verwendeten Methode: Entsprechende Ausschnitte aus Texturdiagrammen zeigen die abgebeugte Röntgenintensität als Funktion der Probenneigung für zwei verschiedene Proben. Man erkennt, daß beide Proben zu ähnlichen Intensitätsmaxima in den Diagrammen führen.

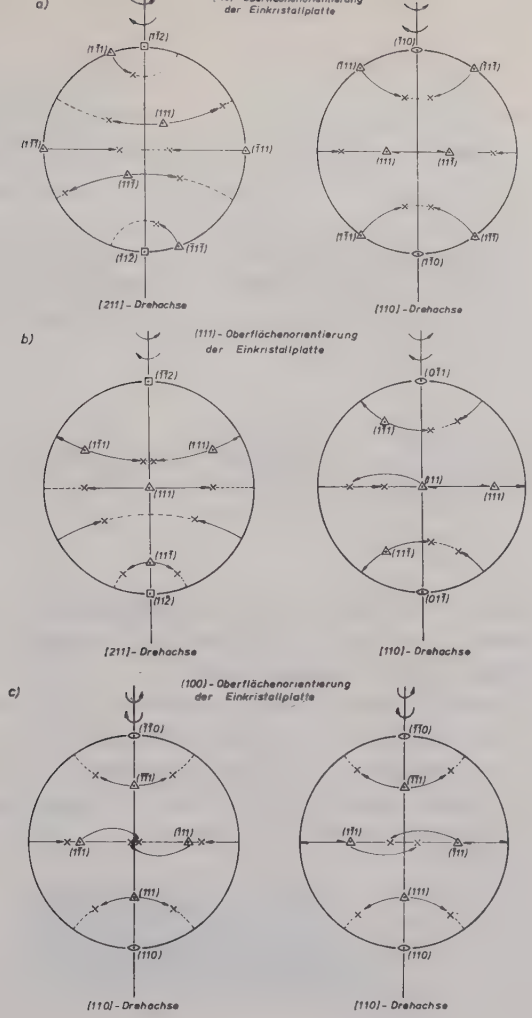


Abb. 23: Beispiele zur Lage einiger gefundener Orientierungsunterschiede in der Polfigur:
Abb. (a) zeigt die Lage der Intensitätsmaxima (x) für eine Rotation von 63° um [211] (links) bzw. 70° um [110] (rechts) bezüglich der Reflexe (△) der Einkristallplatte mit (110) - Oberflächenorientierung. Es handelt sich um Reflexe von (111) - Ebenen.
Abb. (b) zeigt die Lage der entsprechenden Intensitätsmaxima in Bezug auf eine (111) - orientierte Platte.
In Abb. (c) sind eine 59°- Grenze um [110] (linkes Teilbild) bzw. eine 70°- Grenze um [110] (rechtes Teilbild) bezüglich einer Platte mit (100) - Orientierung dargestellt.

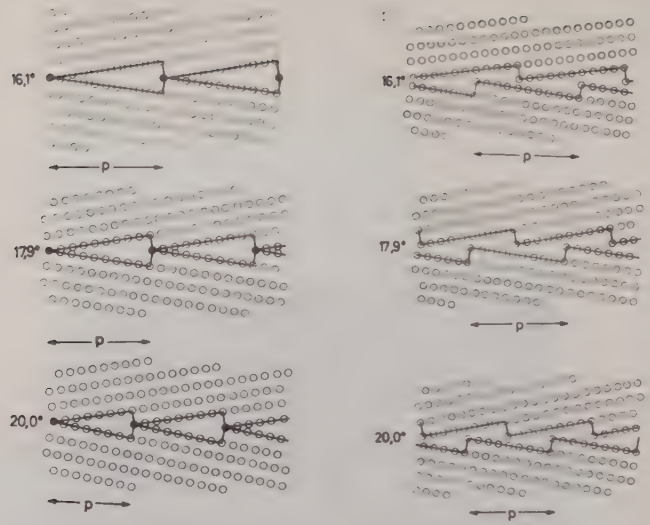


Abb. 24: Struktur von symmetrischen Kippgrenzen, die durch Drehung von 16,1°; 17,9° und 20° um eine ⟨110⟩-Achse erzeugt werden können, nach
(a) dem Korngrenzenkoinzidenzmodell (p ist der Abstand zwischen zwei Koinzidenzplätzen)
(b) dem Modell der Korngrenzenperiodizität (die Periodizität p bleibt bei der Translation der beiden Kristallgitter erhalten)

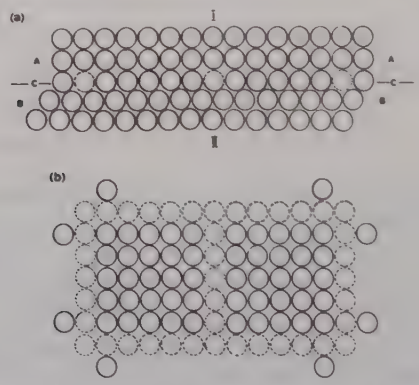


Abb. 25: Struktur einer Korngrenze nach dem Inselmodell von Gifkins (69). Die Korngrenze (C-C in Abb. (a)) wird durch eine Schicht von Atomen zwischen den Körnern A und B gebildet. Abb. (b) zeigt eine Aufsicht auf die Korngrenzenebene.

Tabelle I: Gemessene Achsen-Winkel Paare für Korngrenzen niedriger Energie in einer Probe mit (100) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatte nach 1000 h Sinterzeit bei 1060° C

Drehachse	Drehwinkel	Qualitative Angabe der Intensität	Kristallographisch äquivalente Beschreibung Achse/Winkel
100	28°	+	
110	18°	+	
	31°	+	
	39°	+-	
	50°	++++	
	59°	+++	
	70°	+++++	
	81°	+-	
210	132°	+++++	110/70°

Intensitätsabstufungen:

+++++	sehr stark
++++	stark
+++	mittel
+-	schwach
+	sehr schwach

Tabelle II: Gemessene Achsen-Winkel Paare für Korngrenzen niedriger Energie in einer Probe mit (110) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatte nach 1000 h Sinterzeit bei 1060° C

Drehachse	Drehwinkel	Qualitative Angabe der Intensität	Kristallographisch äquivalente Beschreibung Achse/Winkel
100	28°	+	
110	39°	+	
	50°	+++	
	59°	+++	
	70°	+++++	
111	60°	+++	110/70°
211	63°	++++	110/50°
	101°	+	100/37°
	135°	+	111/38°
	180°	+++	110/70°
311	67°	+	110/39°
322	153°	+	110/39°
331	82°	++	110/50°

Intensitätsabstufungen:

+++++	sehr stark
++++	stark
+++	mittel
++	schwach
+	sehr schwach

Tabelle III: Gemessene Achsen-Winkel Paare für Korngrenzen niedriger Energie in einer Probe mit (111) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatte nach 1000 h Sinterzeit bei 1060° C

Drehachse	Drehwinkel	Qualitative Angabe der Intensität	Kristallographisch äquivalente Beschreibung Achse/Winkel
110	18°	++	
	31°	+-	
	39°	++	
	50°	++++	
	59°	+++	
	70°	+++++	
	81°	+-	
111	60°	+++++	110/70°
211	63°	++	110/50°
	101°	+	100/37°
	180°	+++++	110/70°

Intensitätsabstufungen:

+++++	sehr stark
++++	stark
++ }	schwach, aber noch Unter-
+- }	schiede vorhanden
+	sehr schwach

Tabelle IV: Gemessene Achsen-Winkel Paare für Korngrenzen niedriger Energie in Proben mit (110) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Drehachse	Drehwinkel	Qualitative Angabe der Intensität			
		1060° C	950° C	850° C	750° C
100	22°	-	+	+	++
	28°	+	+	+	++
	37°	-	o	+	++
110	31°	-	-	+	++
	39°	+	+	+	++
	50°	+++	++-	++-	++-
	59°	+++	++-	++-	++-
	70°	+++++	+++++	+++++	+++++
	81°	-	-	+	++
111	18°	-	+	+	++
	38°	-	+	+	++
	47°	-	o	+	++
	60°	+++	+++	+++	++-
211	63°	++++	++++	++++	+++
	101°	+	++	++	++
	135°	+	+	++	++
	180°	+++	+++	+++	++-
311	67°	+	+	+	++
322	153°	+	+	+	++
331	82°	++	++	++	++

Intensitätsabstufungen:

+++++	sehr stark
++++	stark
+++	mittel
++- ++	schwach, aber noch Unterschiede vorhanden
+ o	sehr schwach, aber noch Unterschiede vorhanden
-	nicht beobachtet

Tabelle V: Einfluß der Korngrenzenneigung auf die Energie von Korngrenzen in Proben mit (100)-, (110)- und (111) - Oberflächenorientierung der Einkristallplatte nach 1000 h Sinterzeit bei 1060° C am Beispiel der gefundenen Rotationen um eine [110] - Drehachse.

Drehachse	Drehwinkel	Qualitative Angabe der Intensität		
		(100)-Platte	(110)-Platte	(111)-Platte
110	18°	+	-	++
	31°	+	-	+-
	39°	+-	+	++
	50°	++++	+++	++++
	59°	+++	+++	+++
	70°	+++++	+++++	+++++
	81°	+-	-	+-

Intensitätsabstufungen:

+++++	sehr stark
++++	stark
+++	mittel
++ }	schwach, aber noch Unterschiede vorhanden
+- }	
+	sehr schwach
-	nicht beobachtet

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Gleiter für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und seine stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Hornbogen danke ich für sein Interesse und die Möglichkeit der Durchführung der Experimente am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum.

Herrn Dr. G. Bäro bin ich für seine vielen wertvollen Ratschläge und Diskussionsbeiträge dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name	Günter Herrmann
geboren am	4. Mai 1946 in Marburg/Lahn
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet mit Irene Herrmann, geb. Wenner, technische Zeichnerin
Vater	Karlheinz Herrmann, Sparkassendirektor
Mutter	Adelheid Herrmann, geb. Büker, Hausfrau
1952 - 1957	Grundschule in Marburg/Lahn
1957 - 1963	Emil-von-Behring-Realschule in Marburg/Lahn
1963 - 1964	Martin-Luther-Schule, Gymnasium für Jungen (math.-nat. Zweig) in Marburg/Lahn
1964 - 1966	Aufbaugymnasium der Gesamtschule Kirchhain (Kr. Marburg) 10.2.1966 Reifeprüfung
1966 - 1968	Ableistung des Wehrdienstes in der Bundeswehr als Soldat auf Zeit
1968 - 1973	Studium des Maschinenbaus an der Ruhr-Universität Bochum 16.1.1973 Diplom-Hauptprüfung
1973 - 1974	wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. H. Gleiter bei der Durchführung eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Forschungsvorhabens am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum
1974	seit 1.4.1974 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffphysik und Werkstofftechnologie der Universität des Saarlandes

Bamberger Fotodruck
GmbH & Co. KG.
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b · Telefon: 0951/21617

Schadel & Wehle